VISIT…

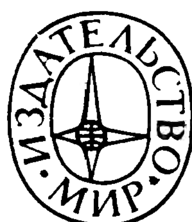
LANZAROTE
Caliente.COM

К. Чопра, С. Дас

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Перевод с английского
канд. техн. наук И. П. Гавриловой

под редакцией д-ра техн. наук, профессора М. М. Колтуна



Москва «Мир» 1986

ББК 32.854
Ч 75
УДК 621.383

Чопра К., Дас С.

Ч75 Тонкопленочные солнечные элементы: Пер. с англ. с сокращениями.— М.: Мир, 1986.— 435 с., ил.

Монография индийских специалистов, посвященная тонким пленкам на основе полупроводниковых материалов, используемым в качестве солнечных элементов. Изложены методы осаждения и физические свойства многослойных пленок различных полупроводников, диэлектриков и металлов. Особое внимание уделено пленкам на основе сульфида меди и кремния. Рассмотрены новые виды солнечных элементов и новые направления в разработке высокоэффективных элементов.

Для специалистов в области солнечной энергетики, полупроводниковых приборов и тонкопленочной электроники, а также студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

Ч $\frac{2302010000-185}{041(01)-86}$ 157—86, ч. 1 **ББК 32.854**

Редакция литературы по новой технике

© 1983 Plenum Press, New York

© перевод на русский язык с сокращениями, «Мир», 1986.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Настоящая книга посвящена актуальной проблеме современной полупроводниковой солнечной энергетики — созданию и исследованию свойств тонкопленочных солнечных элементов.

В полупроводниках с прямыми оптическими переходами коэффициент поглощения излучения столь велик, что поглощение фотоактивной части солнечного спектра происходит в слое толщиной не более нескольких микрометров. В то же время большинство выпускаемых солнечных элементов изготавливается из монокристаллических полупроводниковых пластин, имеющих толщину около двухсот — трехсот микрометров, поскольку применять в массовом производстве более тонкие пластины не удается из-за их повышенной хрупкости.

В этом разрыве между теоретическими и практическими возможностями таится значительный резерв дальнейшего удешевления солнечных элементов, который может сделать целесообразным и экономически оправданным использование солнечных элементов не только в системах фотоавтоматики или автономного энергоснабжения космических аппаратов, но и в наземных энергетических системах различной мощности. Неудивительно поэтому то внимание, которое исследователи многих стран уделяют в настоящее время разработке тонкопленочных солнечных элементов на основе различных полупроводниковых материалов. Если КПД преобразования солнечного излучения в электрическую энергию у тонкопленочных элементов с толщиной фотоактивного слоя несколько микрометров достигнет столь же высоких значений, какие характерны для монокристаллических солнечных элементов, то себестоимость вырабатываемой ими электроэнергии будет весьма близка к получаемой при использовании атомных или даже тепловых электростанций.

Авторы данной книги — известные индийские специалисты К. Л. Чопра и С. Р. Дас, много лет работавшие также в научных центрах США и Канады, хорошо знакомы советским исследователям своими статьями и докладами на международных конференциях. В лаборатории тонких пленок Индийского технологического института в Дели им удалось разработать ряд перспективных технологий изготовления тонкопленочных солнечных элементов и усовершенствовать их конструкцию.

Несмотря на большое число публикаций по данной проблеме, в зарубежной и отечественной литературе до сих пор отсутствовала монография, суммирующая результаты выполненных исследований и намечающая пути дальнейшего улучшения свойств тонкопленочных солнечных элементов. Книга индийских специалистов своевременно восполняет этот пробел. Авторы сумели обобщить имеющиеся в этой области достижения ученых разных

стран, в том числе Советского Союза, показали разнообразные технологические приемы, используемые для создания тонкопленочных солнечных элементов, проанализировали достоинства и недостатки основных конструкций таких элементов, выполненных на основе разных материалов. Собственный исследовательский опыт позволил авторам сделать это глубоко и всесторонне.

В Советском Союзе исследования, связанные с созданием, изучением свойств и испытаниями тонкопленочных солнечных элементов, уже много лет успешно ведутся многими научными организациями в Москве, Ленинграде, Киеве, Харькове, Кишиневе, Ташкенте, Ереване, Таллине, Вильнюсе, Одессе, Черновцах.

Наряду с классическими, чисто тонкопленочными конструкциями элементов в последнее время активно разрабатываются комбинированные пленочно-монокристаллические структуры, сочетающие простоту и экономичность изготовления с достаточно высоким КПД. Научными коллективами, возглавляемыми акад. Ж. И. Алферовым и чл.-кор. АН СССР Н. С. Лидоренко, получены солнечные элементы с КПД около 30 % на основе арсенида галлия и 16...18 % на основе кремния. Эти элементы представляют собой многослойные структуры, в которых на монокристаллических подложках (как правило, из сравнительно дешевых сортов арсенида галлия и металлургического кремния) созданы совершенные пленочные слои методами газовой и жидкостной эпитаксии. Именно такие комбинированные пленочно-кристаллические солнечные элементы будут, по-видимому, привлекать все большее внимание исследователей и в недалеком будущем найдут наиболее широкое массовое применение. При оптимизации свойств и технологии получения сложных комбинированных структур неоценимую помощь разработчикам окажет опыт, накопленный в ходе создания монокристаллических и чисто тонкопленочных систем, в том числе результаты работ, описанных в настоящей монографии.

При переводе были опущены разделы книги, содержание которых хорошо известно советскому читателю по оригинальным отечественным и переводным зарубежным публикациям, приведенным в списке дополнительной литературы. В основном эти разделы охватывают общие вопросы изучения фотоэлектрических свойств полупроводников и полупроводниковых приборов, технологии получения и метрологии солнечных элементов, исследования характеристик фотоэлектрохимических солнечных элементов. В список дополнительной литературы включена также небольшая часть отечественных публикаций, дающих представление о разнообразии и широте проводимых в СССР разработок и исследований свойств тонкопленочных солнечных элементов.

М. М. Колтун

Глава 1

АНАЛИЗ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ПЕРЕХОДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Введение

Для успешного производства высокоэффективных солнечных элементов наряду с применением современных методов изготовления необходимо глубокое понимание процессов, происходящих в элементах. Установив соответствие между характеристиками элементов и основными структурными, электронными и оптическими свойствами полупроводниковых слоев, можно точно определить влияние каждого из них на параметры перехода и наметить пути повышения КПД преобразования солнечной энергии. Для этого требуется детальный анализ свойств материалов, применяемых в различных компонентах конструкции солнечных элементов. Качество перехода оценивают, исходя из вольт-амперной и вольт-фарадной характеристик, а также из спектральной зависимости чувствительности, с помощью которых определяют ряд важных параметров, таких, как плотность обратного тока насыщения, диодный коэффициент, концентрация ионизированных примесей, диффузионный потенциал, высота потенциального барьера, толщина обедненной области и напряженность электрического поля в переходе. На основании этих данных можно построить энергетическую зонную диаграмму перехода и разработать физическую модель для описания основных процессов, определяющих характеристики элемента. Создание модели наряду с измерениями и анализом потерь носителей заряда и излучения оказывается чрезвычайно полезным при оптимизации параметров фотоэлектрического преобразователя. Данная глава посвящена рассмотрению основных экспериментальных методов определения характеристик солнечных элементов и связанных с ними измерений; при этом особое внимание уделяется методам, специально разработанным для исследования тонкопленочных элементов.

В последующих разделах, каждый из которых связан с описанием конкретного метода измерений, в первую очередь рассматриваются экспериментальная установка и методика получе-

ния данных. Далее обсуждаются вопросы анализа и интерпретации результатов измерений при определении параметров материала или перехода.

1.2 Анализ свойств переходов

В этом разделе речь пойдет об измерениях, которые позволяют получить информацию о свойствах перехода и его диодных характеристиках. К ним в первую очередь относятся измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик при различных температурах и интенсивностях излучения. Рассмотрен также метод емкостной спектроскопии глубоких уровней, основанный на изучении процесса релаксации емкости перехода при обратном смещении, с помощью которого можно получить полезные сведения о параметрах центров рекомбинации.

1.2.1 Анализ вольт-амперных характеристик

Исследование вольт-амперных характеристик солнечного элемента при различных температурах и интенсивностях падающего излучения позволяет получать важные данные о качестве перехода и механизме переноса носителей заряда [1—11]. Однако, прежде чем проводить количественный анализ характеристик, в уравнении вольт-амперной характеристики p—n-перехода необходимо учесть влияние последовательного R_s и шунтирующего R_{sh} сопротивлений. Уравнение вольт-амперной характеристики солнечного элемента можно представить в виде

$$I' = \sum_i I_{si}\,[\exp(qV'/n_i kT) - 1] - I_L. \qquad (1.1)$$

Здесь $I' = I - V'/R_{sh}$, $V' = V - IR_s$, I_L — фототок, q — заряд электрона, I_{si} и n_i — компоненты обратного тока насыщения и диодные коэффициенты, отвечающие различным механизмам протекания тока. Значения I_{si} и n_i можно определить из экспериментальных данных соответственно по пересечению кривой, представляющей зависимость $\lg(I'+I_L)$ от V', с осью ординат и по наклону этой кривой. При рассмотрении солнечного элемента, в эквивалентную схему которого включены два диода[1], на графике зависимости $\lg(I'+I_L)$ от V' можно выделить две области, характеризующиеся разным наклоном и, следовательно, двумя значениями n, которые относятся к различным диодам, а также двумя значениями I_s, определяемыми путем экстраполяции каждой из зависимостей до точки пересечения соответствующей кри-

[1] Обычно это делается для того, чтобы показать существование в реальном p—n-переходе двух механизмов протекания тока: диффузионного и генерационно-рекомбинационного. — *Прим. ред.*

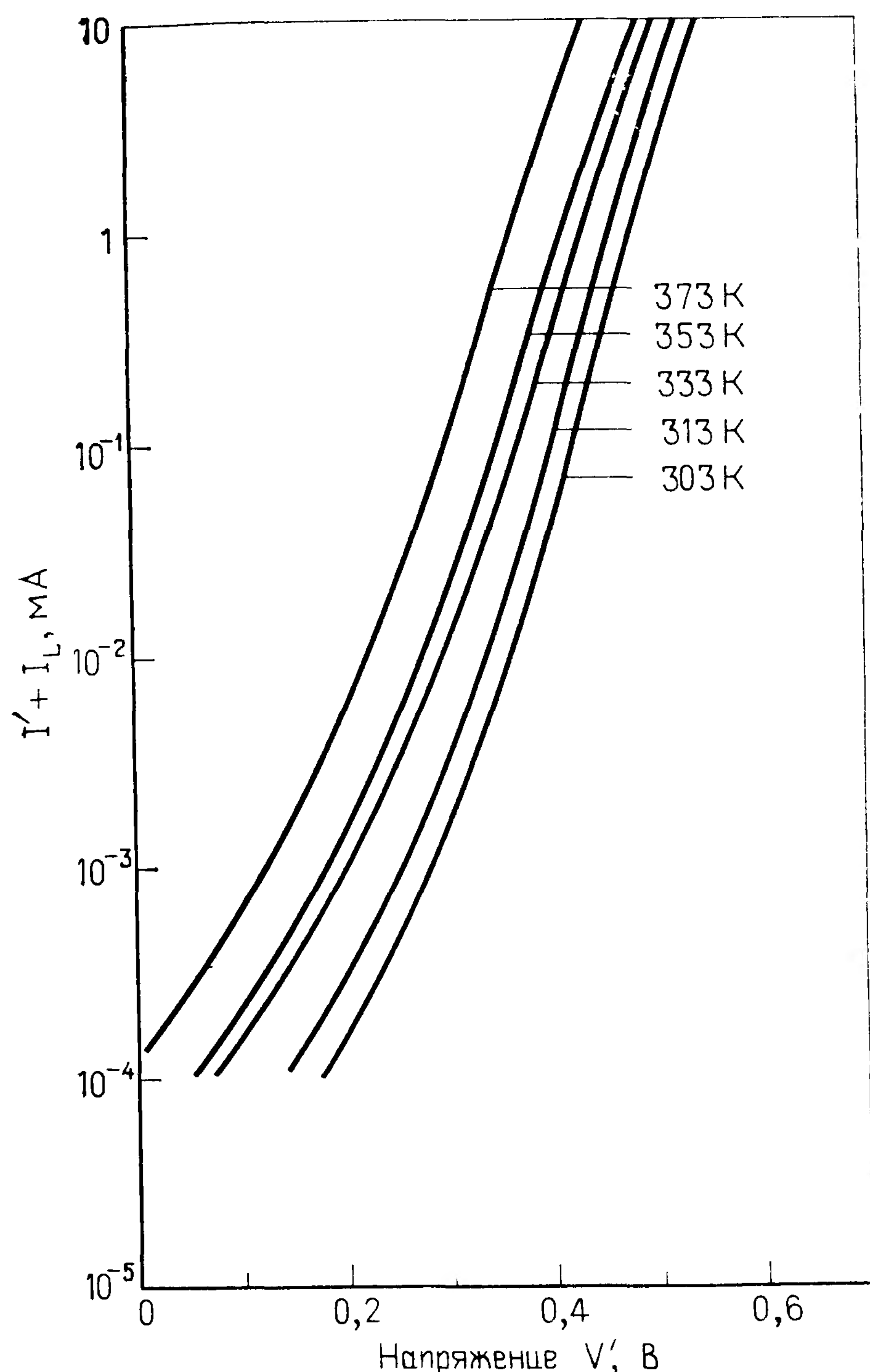


Рис. 1.1. Зависимости $I'+I_L$ от V' для солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS при различной температуре.

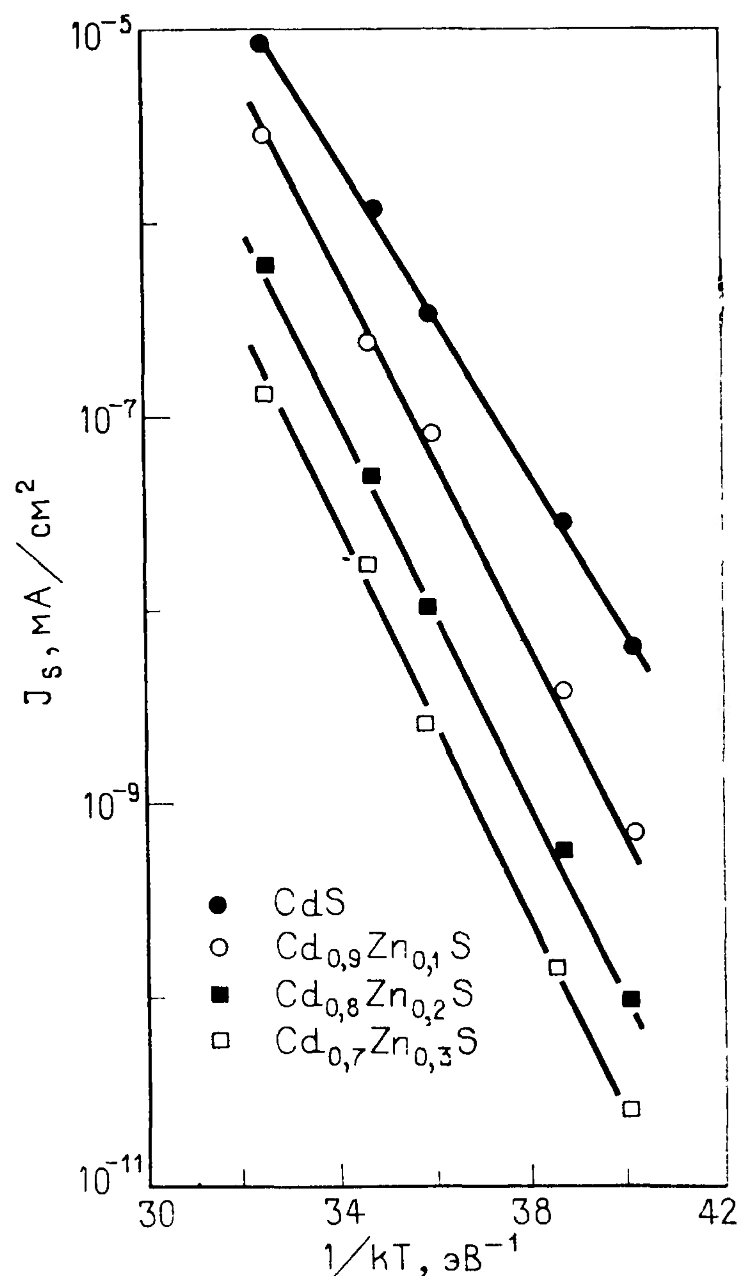


Рис. 1.2. Зависимости I_s от $1/kT$ для солнечных элементов на основе Cu_2S—$Zn_xCd_{1-x}S$ при различных значениях x.

вой с осью ординат. Зависимости $I'+I_L$ от V' для солнечного элемента на основе Cu_2S — CdS при различной температуре приведены на рис. 1.1 [11, 12]. Определив I_s указанным способом при ряде значений температуры, мы получим температурную зависимость I_s, сопоставляя которую с аналитическими зависимостями $I_s(T)$, соответствующими различным механизмам протекания тока, можно выделить преобладающий механизм и определить ширину запрещенной зоны полупроводника E_g, высоту потенциального барьера Φ_B, диффузионный потенциал V_D, эффективное значение постоянной Ричардсона A^* или эффективную скорость рекомбинации S_I на границе раздела полупроводников в гетеропереходе. Зависимости величины обратного тока I_s от параметра $1/kT$ для солнечных элементов на основе Cu_2S — $Zn_xCd_{1-x}S$ при различных значениях x показаны на рис. 1.2.

Для идеального диода Шокли, зная I_s, можно определить

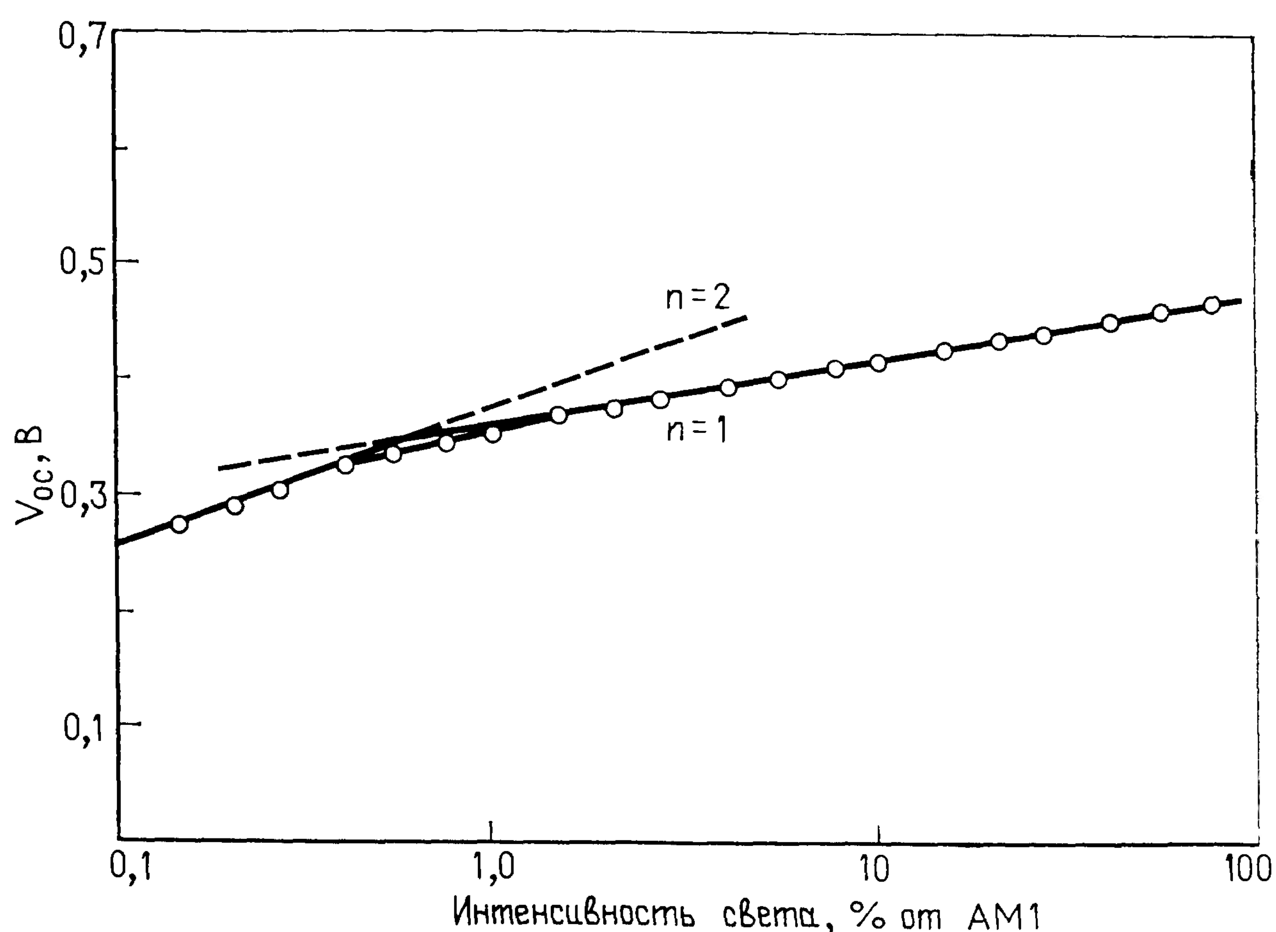


Рис. 1.3. Зависимость V_{oc} солнечного элемента на основе Cu_2S—CdS от интенсивности излучения.

диффузионную длину неосновных носителей [10]. Влияние примесей на параметры солнечных элементов изучали Рохаджи и др. [9] путем анализа вольт-амперных характеристик.

Другой метод определения характеристик перехода основан на измерении зависимости напряжения холостого хода V_{oc} от интенсивности излучения [8]. Если диодные параметры не меняются при вариациях интенсивности излучения, то зависимость V_{oc} от логарифма интенсивности является линейной, поскольку ток короткого замыкания связан с интенсивнсстью излучения линейной зависимостью. Этот вывод иллюстрирует рис. 1.3, на котором представлены характеристики тонкопленочного солнечного элемента со структурой Cu_2S — CdS. Значение n можно оценить по углу наклона этой зависимости. Различным механизмам протекания диодного тока отвечают участки зависимости, имеющие разный наклон (см. рис. 1.3). Аналогичную информацию можно извлечь, анализируя зависимость напряжения холостого хода от логарифма тока короткого замыкания; кроме того, по величине отрезка, отсекаемого соответствующей кривой на оси абсцисс, определяется значение I_s.

Наиболее удобный способ обработки вольт-амперных характеристик связан с введением автоматически регистрируемых данных в ЭВМ и расчетом необходимых параметров по определенной программе. Для вычерчивания вольт-амперных характеристик солнечных элементов, а также зависимостей $\lg I$ и $\lg (I+I_L)$ от V удобно применять автоматический графопостроитель [7]. В приборе используется логарифмический усилитель,

выходное напряжение которого равно логарифму входного, соответствующего проходящему через элемент току.

При разработке модели солнечного элемента важно знать величины различных видов потерь. Одним из них являются омические потери мощности, которые приводят к уменьшению коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики. Количественная оценка влияния омических потерь на коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики проводится в соответствии с методикой, предложенной Ротворфом [13], с использованием измеренных значений последовательного и шунтирующего сопротивлений.

1.2.2 Емкостные измерения

Для оценки качества *p*—*n*-перехода и определения его параметров, влияющих на характеристики солнечных элементов, чаще всего используют зависимость емкости перехода от напряжения [11, 14—23]. Последовательное измерение вольт-фарадной характеристики по точкам может быть осуществлено с применением емкостного моста при различных значениях внешнего напряжения смещения. Однако вольт-фарадные характеристики удобнее получать в виде кривых с помощью устройства, изображенного на рис. 1.4. Принцип действия автоматического измерителя вольт-фарадных характеристик состоит в следующем: создаваемый генератором синусоидальный сигнал с частотой 100 кГц (возможно использование другой частоты) и амплитудой около 10 мВ подают через смеситель совместно с пилообразным напряжением на емкостную нагрузку (солнечный элемент). Преобразователь ток — напряжение (ПТН) усиливает ток, проходящий через емкостную нагрузку, и преобразует его в пропорциональный по величине сигнал напряжения. Это напряжение, складывающееся из двух составляющих — совпадающей по фазе с входным сигналом (которая пропорциональна активному сопротивлению нагрузки) и сдвинутой по фазе на 90°, которая пропорциональна емкостной части нагрузки,— подается в фазочувствительный детектор (ФЧД), где происходит разделение напряжения на составляющие. Выходные сигналы фазочувствительного детектора могут быть представлены в виде зависимостей емкости и проводимости от напряжения с помощью двухкоординатного графопостроителя или осциллографа. Индикаторный цифровой измеритель (ИЦИ) в зависимости от положения переключателя показывает значения либо емкости, либо проводимости. Такие автоматические измерители зависимостей емкости и проводимости от напряжения выпускаются промышленностью. Однако их рабочий диапазон ограничен значениями емкости 2...2000 пФ. Авторами совместно с сотрудни-

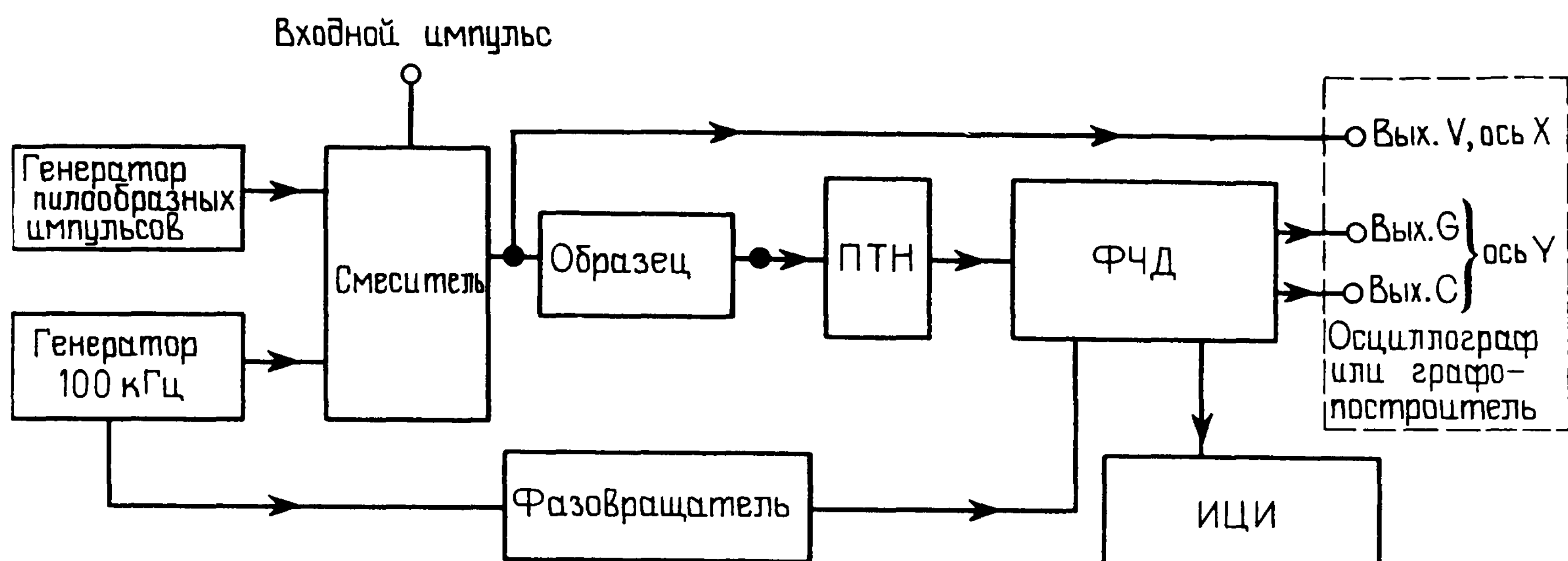


Рис. 1.4. Блок-схема автоматического измерителя вольт-фарадных характеристик.

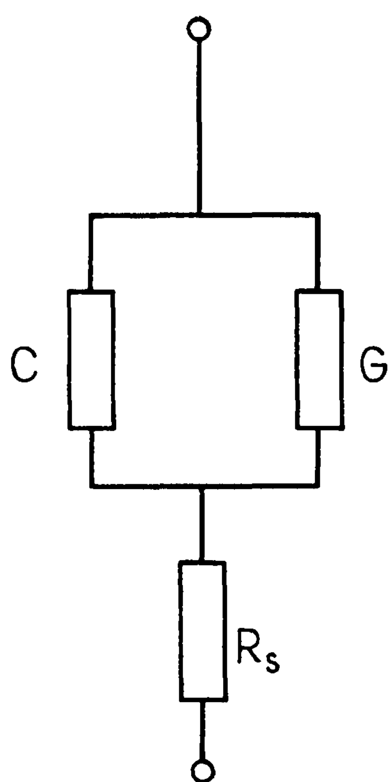


Рис. 1.5. Эквивалентная схема импеданса солнечного элемента.

ками лаборатории был разработан автоматический измеритель вольт-фарадных характеристик, позволяющий проводить измерения емкости в диапазоне от 2 пФ до 200 нФ [24].

При выполнении измерений вольт-фарадных характеристик частота сигнала должна принимать значения, при которых влияние протекающего тока на осцилляции заряда в области перехода максимально. Для некоторых типов солнечных элементов, которые содержат глубокие энергетические уровни ловушек, например элементов на основе Cu_2S—CdS, частоту сигнала следует, наоборот, выбирать таким образом, чтобы не происходило возбуждения этих ловушек. В процессе измерений к солнечному элементу может быть приложено обратное или прямое напряжение смещения. Однако в режиме прямого смещения приложенное напряжение не должно превышать примерно 200 мВ, в противном случае проводимость элемента значительно возрастает.

Дальнейшая обработка вольт-фарадных характеристик требует внесения в измеренные значения емкости поправки, связанной с влиянием проводимости. В соответствии с эквивалентной схемой солнечного элемента, представленной на рис. 1.5, измеренные значения емкости C_M и проводимости G_M можно выразить через действительные значения емкости C и проводимости G с помощью соотношений [23]

$$C_M = \frac{C}{(1 + GR_s)^2 + (\omega R_s C)^2}, \qquad (1.2)$$

$$G_M = \frac{G + R_s(G^2 + \omega^2 C^2)}{(1 + GR_s)^2 + (\omega^2 R_s C)^2}. \qquad (1.3)$$

Следует отметить, что при $\omega R_s C \gg 1 + GR_s$ справедливо приближенное равенство $C_M \approx 1/C(\omega R_s)^2$, т. е. $C_M \sim 1/C$. Поскольку $C \sim V^{-1/2}$, последовательное сопротивление R_s элемента можно определить по углу наклона зависимости C_M^{-2} от V.

Значения C и G могут быть рассчитаны по приведенным выше соотношениям с помощью ЭВМ. Из построенных затем зависимостей C^{-2} от V можно найти диффузионный потенциал V_D, концентрацию донорной примеси N_D, толщину W обедненного слоя и напряженность поля F в области перехода — параметры, входящие в ряд уравнений, устанавливающих зависимость между C и V. Эти уравнения имеют простую форму только при однородном распределении пространственного заряда. Помимо этого случая возможны и другие профили распределения пространственного заряда [15, 21], которые показаны на рис. 1.6, *а—г* наряду с соответствующими теоретическими зависимостями C^{-2} от V. На рис. 1.6, *а* представлено однородное распределение заряда. Для распределения, приведенного на рис. 1.6, *б* и характерного для солнечных элементов на основе Cu_2S — CdS, прошедших термообработку, выполняются следующие соотношения:

$$\frac{d\,(1/C^2)}{d\,V} = -\frac{2}{\varepsilon q N_D}, \tag{1.4}$$

$$V^*_D = V_D + \left(\frac{q}{2\varepsilon}\right) N_A d^2. \tag{1.5}$$

Здесь V_D^* — точка пересечения с осью напряжений экстраполированной зависимости C^{-2} от V, V_D — точка на оси напряжений, соответствующая диффузионному потенциалу, ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника, N_A — концентрация акцепторной примеси. Для наиболее общего случая, изображенного на рис. 1.6, *г*, Пфистерером [15] получены следующие соотношения:

$$W^2 = \frac{2\varepsilon\,(V_D - V)}{qN_D} + d^2 - \frac{N_i\delta^2 - (N_D - N_A)(d^2 - \delta^2)}{N_D}, \tag{1.6}$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{W^2}{\varepsilon^2} = \frac{2\,(V_D - V)}{\varepsilon q N_D} + \frac{d^2}{\varepsilon^2} - \frac{N_i\delta^2 - (N_D - N_A)(d^2 - \delta^2)}{\varepsilon^2 N_D}, \tag{1.7}$$

$$V^*_D = V_D - \frac{q}{2\varepsilon}\,[N_i\delta^2 + (N_D - N_A)(d^2 - \delta^2) - N_D d^2]. \tag{1.8}$$

Таким образом, используя различные формы представления зависимости C^{-2} от V, можно найти значения V_D, N_D, N_A или W. Определяя зависимость N_D от расстояния x до перехода, мы получаем профиль распределения концентрации примеси [12,

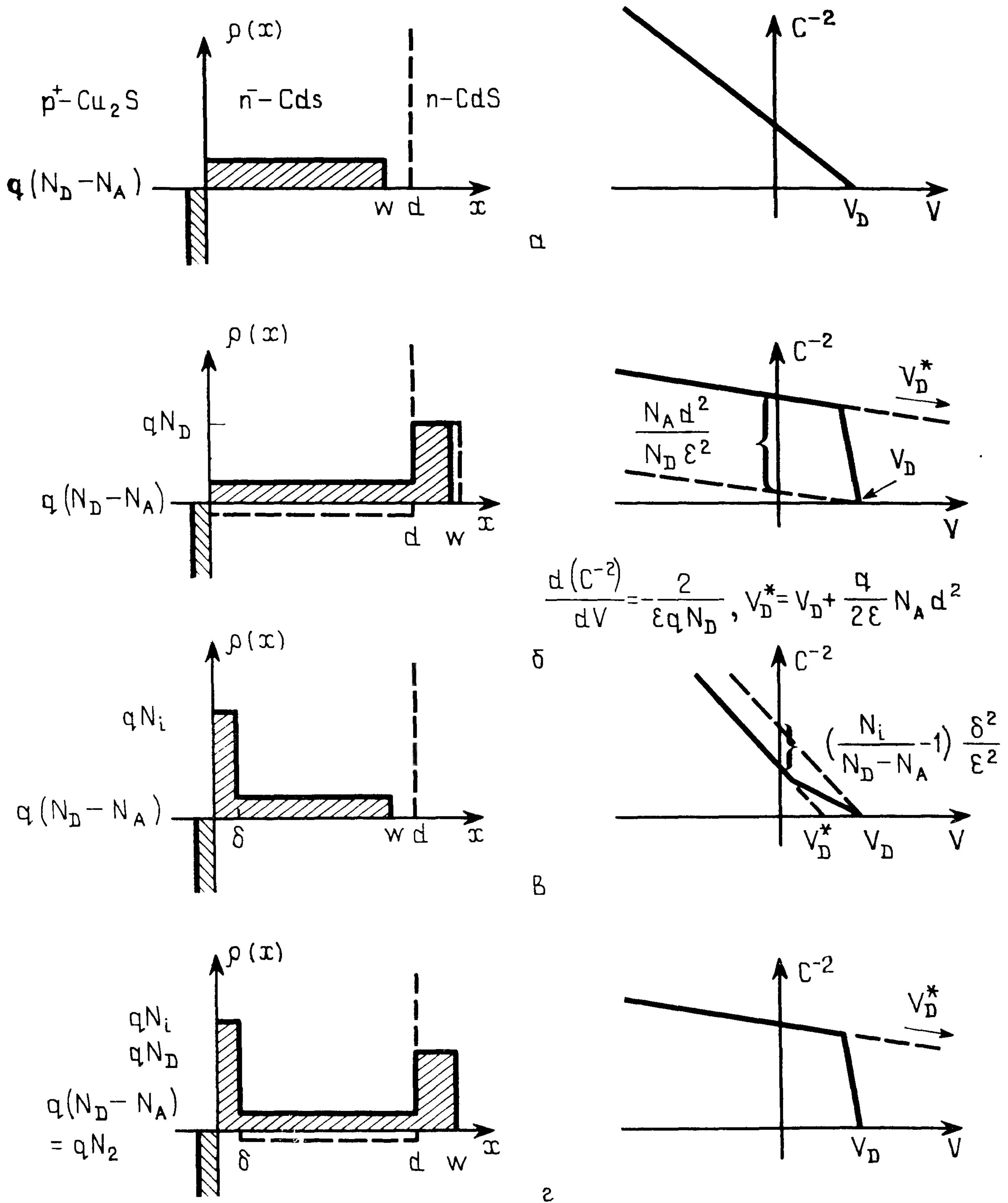


Рис. 1.6. Возможные профили распределения пространственного заряда и соответствующие зависимости C^{-2} от V.

22]. Измерив значение N_D, можно определить положение уровня Ферми. Напряженность поля F в области перехода находится из уравнения [19]

$$F(V) = \frac{2(V_D - V)}{W(V)} = \frac{qN_D W(V)}{\varepsilon}. \tag{1.9}$$

Измерения емкости перехода при освещении и спектральной зависимости емкости дают очень важную информацию о влиянии глубоких уровней на характеристики перехода. Ротворф

и др. [19] провели исследование емкости освещенного перехода Cu_2S — CdS и изучили влияние спектрального состава излучения на поле в области перехода. Рассматривая совместные данные по емкости освещенного перехода и по спектральной чувствительности (коэффициенту собирания носителей), авторы этой работы определили скорость рекомбинации на границе раздела.

При интерпретации результатов измерений вольт-фарадных характеристик необходимо учитывать зависимость измеряемых значений емкости от формы перехода. Коэффициент увеличения площади перехода, определяемый отношением площади реального перехода[1)] к площади элемента, в некоторых случаях, например у тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S — CdS, изготовляемых «мокрым» методом [15], может быть равен 5...6. Коэффициент увеличения площади перехода уменьшается при повышении обратного напряжения смещения вследствие сглаживания области объемного заряда. К аналогичному эффекту приводит и продолжительная термообработка [15, 20], в процессе которой увеличивается толщина компенсированного слоя CdS. При бо́льших значениях коэффициента увеличения площади перехода угол наклона зависимости C^{-2} от V увеличивается, и после термообработки элементов данная зависимость смещается в сторону высоких значений величины C^{-2} в большей степени, чем в случае планарного перехода. Следовательно, значение концентрации легирующей примеси, найденное по результатам емкостных измерений, оказывается заниженным, а коэффициент диффузии меди — завышенным по сравнению с их действительными значениями. Измерения коэффициента диффузии Cu в CdS по экспериментальным вольт-фарадным характеристикам солнечных элементов со структурой Cu_2S — CdS, прошедших термообработку, были проведены Пфистерером [15], а также Холлом и Сингом [20]. Отклонение профиля распределения пространственного заряда от прямоугольного также приводит к изменению зависимости C^{-2} от V [15]. Пфистерер [15] подчеркивает, что определение концентрации легирующей примеси, исходя из зависимости C^{-2} от V, оказывается невозможным в двух случаях: при сложной форме перехода и непрямоугольном профиле распределения пространственного заряда.

Нойгрошел и др. [17] предложили метод определения диффузионной длины и времени жизни неосновных носителей с использованием емкостных характеристик структур с p—n-переходом, измеряемых при прямом напряжении смещения. Емкость C_{QNB} квазинейтральной базовой области p^+—n-структуры (ана-

---

1) Тонкопленочные элементы на основе гетеропереходов имеют, как правило, развитый микрорельеф. — *Прим. ред.*

логичные выводы справедливы и для n^+—p-структуры) при прямом напряжении смещения равна

$$C_{QNB} = \frac{q}{kT} \frac{Aqn_i^2}{2N_D} L_p \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]. \qquad (1.10)$$

Здесь N_D — концентрация легирующей примеси в базовой области (определяемая по зависимости емкости от напряжения при обратном смещении), L_p — диффузионная длина неосновных носителей в базе n-типа проводимости, A — площадь перехода. Если величина C_{QNB} найдена экспериментально, то из уравнения (1.10) можно определить L_p, а из соотношения $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$ — время жизни носителей при условии, что известна величина D_p. Однако в измеряемое значение емкости C помимо C_{QNB} входит ряд других составляющих:

$$C = C_I + C_s + C_{sc} + C_{QNE} + C_{QNB}, \qquad (1.11)$$

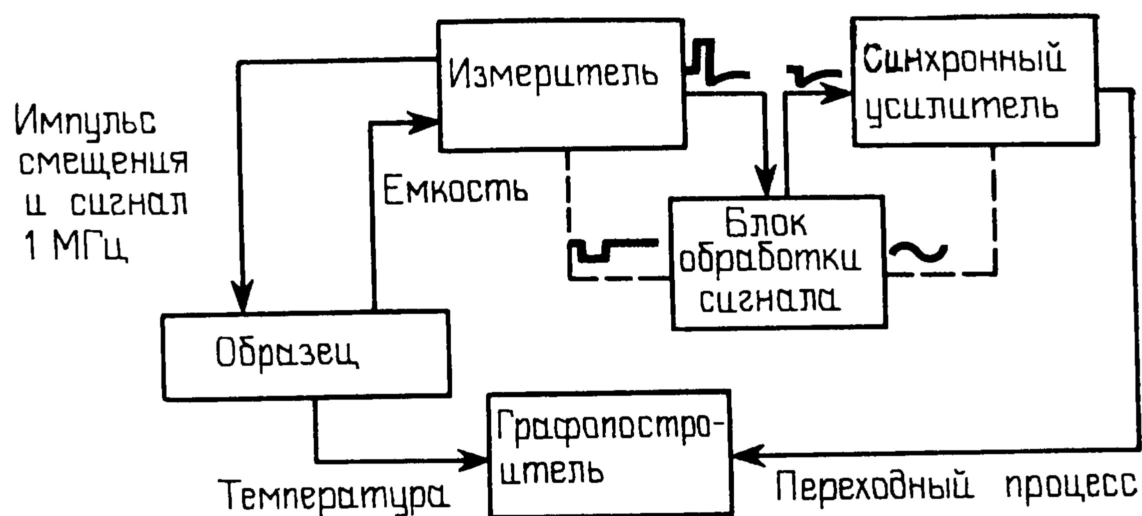
где символ s соответствует поверхностной области, sc — области объемного заряда перехода, QNE — квазинейтральной области легированного слоя, I — ионизированным примесям в области пространственного заряда перехода. В приборах с низкими значениями плотности поверхностных состояний и заряда в поверхностном окисном слое величиной C_s можно пренебречь; величины C_{QNE} и C_{QNB} пропорциональны $[\exp(qV/kT) - 1]$.

Для того чтобы выделить значение C_{QNB}, измерения вольтфарадных характеристик проводят как на относительно высоких, так и низких частотах. Сигнал низкой частоты воздействует на подвижные носители во всех областях элемента, в то время как сигнал более высокой частоты не оказывает влияния на неосновные носители базовой области, вследствие чего вклад C_{QNB} в полную емкость прибора пренебрежимо мал. Подвижные же носители, связанные с C_I и C_{sc}, реагируя на высокочастотный сигнал, дают вклад в измеряемую емкость. Таким образом, емкость, характерная для квазинейтральных областей, равна разности значений емкости, измеренных на низкой и высокой частоте. Эта величина оказывается равной C_{QNB} при условии, что время жизни носителей τ_e в легированном слое значительно меньше τ_p и что для частоты сигнала f выполняется соотношение $\tau_e \ll (1/f) \ll \tau_p$. Вычислив величину C_{QNB} с помощью уравнения (1.10), можно определить величину L_p. Требование, ограничивающее применимость рассмотренного метода, состоит в том, что емкость нейтральной базовой области должна составлять значительную долю измеряемой общей емкости прибора, поэтому данный метод не может использоваться для исследования приборов с малой диффузионной длиной носителей заряда.

1.2.3 Емкостная спектроскопия глубоких уровней

Метод емкостной спектроскопии глубоких уровней позволяет определять энергетические характеристики, концентрацию и сечение захвата рекомбинационных центров, связанных с глубокими уровнями в запрещенной зоне полупроводников [25—32], а также идентифицировать ловушки для неосновных и основных носителей заряда. Кроме того, с помощью этого метода можно обнаружить центры как излучательной, так и безызлучательной рекомбинации, заключенные в широком интервале энергий внутри запрещенной зоны. Данный метод обладает высокой чувствительностью и разрешающей способностью, позволяет обнаруживать примеси на глубоких уровнях при концентрации, составляющей $10^{-4}...10^{-5}$ от концентрации примесей на мелких уровнях, с разрешающей способностью по энергии, приблизительно равной 0,03 эВ. Кроме того, метод дает возможность определения пространственного распределения примесей, образующих глубокие уровни. Наконец, в отличие от того, что реализуется для других термостимулированных методов измерения параметров глубоких уровней, величина выходного сигнала не зависит от скорости нагрева или охлаждения образца. Максимум амплитуды сигнала наблюдается всегда при одной и той же температуре, и его величина определяется только частотой, на которой проводят измерения.

На рис. 1.7, *а* показана блок-схема установки для проведения измерений по данному методу. Синхронный усилитель периодически, в режиме импульсного напряжения смещения, включает измеритель вольт-фарадных характеристик. Если в обедненной области образца, содержащего *p*—*n*-переход или барьер Шоттки, имеются глубокие примесные уровни, то при помощи синхронного усилителя обнаруживается переходный процесс, характеризующийся экспоненциальным изменением емкости. Амплитуда измеряемого сигнала пропорциональна концентрации примесей на глубоких уровнях, а постоянная времени переходного процесса зависит от вероятности опустошения ловушек в результате термоэмиссии. На рис. 1.7, *б* схематически изображены синхронизирующий сигнал и сигнал, поступающий на вход синхронного усилителя. Измерения проводятся на фиксированной частоте при температуре образца, изменяющейся от температуры жидкого азота (77 К) до комнатной и выше. При определенной температуре, когда скорость опустошения ловушек соответствующим образом согласуется с частотой измерений, амплитуда сигнала достигает максимального значения, которое пропорционально плотности ловушек. Таким образом, измерение температурной зависимости сигнала позволяет идентифицировать ловушки, обусловливающие переходный процесс. Спектр глубоких уровней, который соответствует температур-



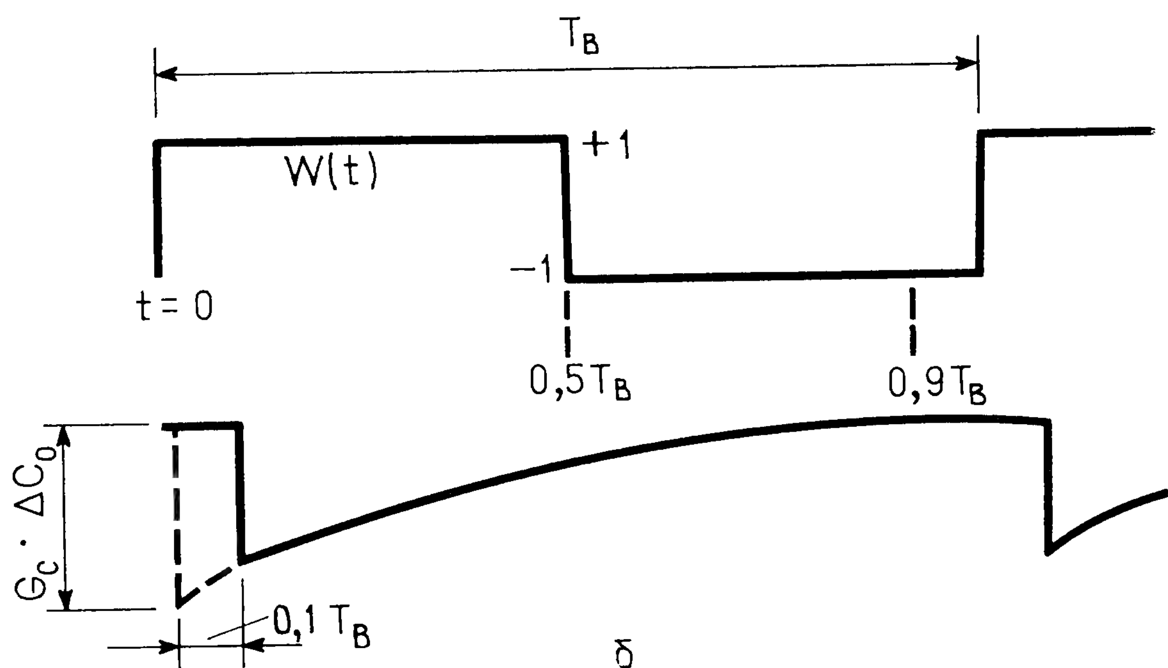


Рис. 1.7. Блок-схема установки для измерений по методу емкостной спектроскопии глубоких уровней *(а)* и схематическое изображение весовой функции и сигнала на входе синхронного усилителя *(б)* [26].

ной зависимости выходного сигнала синхронного усилителя, регистрируется с помощью двухкоординатного графопостроителя. Типичные спектры глубоких уровней [27] поликристаллических элементов с гетеропереходом Cu_2S—CdS показаны на рис. 1.8, *а*. Участки, соответствующие ловушкам различного типа, обозначены символами *B*, *D* и *F*.

Энергию активации ловушки можно определить исходя из того, что при изменении длительности импульса T_B положение максимума амплитуды выходного сигнала смещается в другую температурную область [26]. Если сечение захвата ловушки не зависит от температуры, то скорость опустошения ловушки при температуре, соответствующей максимуму амплитуды, равна

$$e = \frac{N_c \sigma V_t}{g} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \tag{1.12}$$

Здесь g — степень вырождения уровня; N_c (или N_v) — эффективная плотность состояний в зоне, с которой взаимодействуют носители, захваченные ловушками; σ — сечение захвата; V_t —

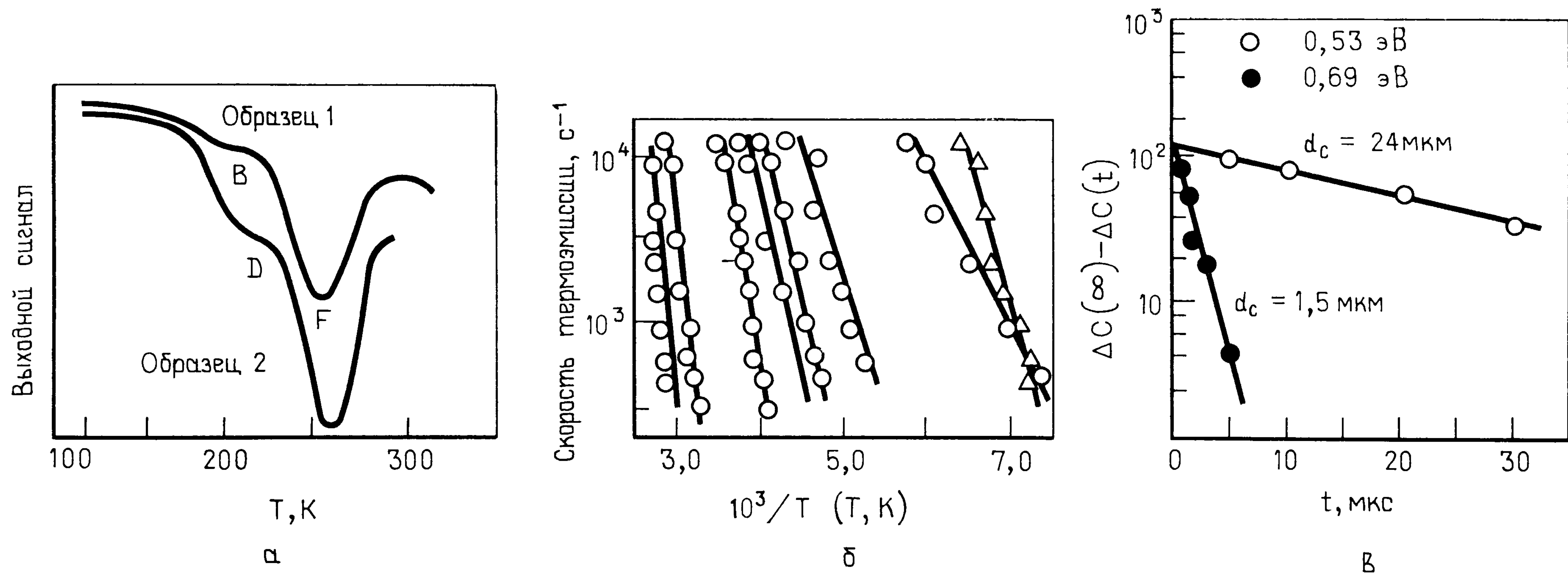


Рис. 1.8. Спектры глубоких уровней двух переходов Cu — поликристаллический CdS *(а)*; кривые Аррениуса, характеризующие скорость эмиссии электронов для различных видов ловушек, наблюдаемых в поликристаллическом CdS *(б)*; зависимость изменений емкости от длительности импульса для двух видов ловушек в CdS *(в)* [27].

тепловая скорость и ΔE — энергия активации ловушки. Поскольку произведение $N_c V_t$ пропорционально T^2, энергию активации ловушки можно найти, используя графики зависимости $\lg(e/T^2)$ от $1/T$. Зависимости e/T^2 от $1/T$ для нескольких типов ловушек, характерных для поликристаллического CdS, представлены на рис. 1.8, *б* [27]. На практике величина e, равная $1/\tau$, определяется с помощью соотношения [26]

$$L = \frac{G_c G_L \tau}{T_B} \Delta C_0 \exp\left(-\frac{T_d}{\tau}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{T \cdot e}{2\tau}\right)\right]^2. \qquad (1.13)$$

Здесь L — выходной сигнал синхронного усилителя, G_c — коэффициент усиления измерителя емкости, G_L — коэффициент усиления усилителя. Физический смысл величин T_d, T_B и ΔC_0 поясняет рис. 1.7, *б*. Постоянная времени τ_p переходного процесса, соответствующего максимальной амплитуде выходного сигнала синхронного усилителя, входит в соотношение [26]

$$\left(1+\frac{T_d}{\tau_p}\right) - \exp\left(-\frac{T \cdot e}{2\tau_p}\right)\left[\frac{T \cdot e}{\tau_p} + \left(1+\frac{T_d}{\tau_p}\right)\right] = 0. \qquad (1.14)$$

Из (1.13) и (1.14) следует, что величина e (или τ_p переходного процесса) при температуре, характерной для максимума амплитуды, определяется значениями T_B и T_d.

Если длительность импульса достаточна для заполнения всех ловушек, распределение концентрации ловушек и легирующих примесей пространственно-однородно и для концентрации ловушек N_T выполняется соотношение $N_T \ll N_A - N_D$, то

$$N_T = 2(\Delta C_0/C)(N_A - N_D). \qquad (1.15)$$

Здесь ΔC_0 — изменение емкости к моменту прекращения подачи импульса напряжения смещения, C — емкость при обратном напряжении смещения, $(N_A - N_D)$ — результирующая концентрация легирующих примесей. Величину ΔC_0 можно определить по измеренной высоте пика $L_{\max}$ [25] путем подстановки в уравнение (1.13) значения τ_p, найденного из уравнения (1.14).

Скорость заполнения ловушки входит в уравнение [26]

$$N(t) = N_T[1 - \exp(-ct)]. \qquad (1.16)$$

Здесь $N(t)$ — концентрация ловушек, заполненных при подаче импульса напряжения длительностью t, N_T — суммарная концентрация ловушек. Значения $N(t)$ находятся по результатам измерения высоты пиков при различной длительности импульса напряжения; при этом $N(t)$ соответствует длительности импульса, обеспечивающей насыщение всех ловушек. График за-

висимости $[N_T - N(t)]/N_T$ от t позволяет определить значение c, которое используется затем для нахождения сечения захвата σ ловушек, входящего в соотношение $c = \sigma N V_t$. На рис. 1.8, *в* представлены N_T и $N(t)$, выраженные через изменения емкости $\Delta C(\infty)$ и $\Delta C(t)$. При подаче импульса напряжения, сопровождающегося инжекцией основных носителей, концентрация N инжектированных носителей равна концентрации легирующей примеси. Если импульс напряжения вызывает инжекцию неосновных носителей, величину N определить трудно.

В том случае, когда под действием соответствующего импульса напряжения инжектируются только основные носители, обратное напряжение смещения и толщина обедненной области уменьшаются. Если (при инжекции под действием света или прямого напряжения смещения) вводятся как основные, так и неосновные носители, то отношение их концентраций определяется величиной проходящего тока. В условиях высокого уровня инжекции это отношение стремится к единице и концентрация захваченных ловушками неосновных носителей приближается к $\sigma^{\text{неосн.}}/(\sigma^{\text{неосн.}} + \sigma^{\text{осн.}})$ Следует отметить, что измерения сечения захвата неосновных носителей обычно связаны с большими трудностями, а получаемые результаты менее достоверны [26].

1.3 Исследование характеристик материалов

В этом разделе мы познакомимся с различными современными экспериментальными методами изучения структуры, состава, а также электронных, оптических и оптоэлектронных свойств материалов, применяемых для изготовления солнечных элементов. Поскольку в своем большинстве эти методы являются стандартными и широко используются уже на протяжении ряда лет, мы не будем рассматривать экспериментальные установки и приборы, а сосредоточим внимание только на том, какого рода информацию можно получить с их помощью.

1.3.1. Структурные характеристики

Значительное влияние на оптические и электронные свойства тонких пленок оказывают строение их кристаллической решетки и микроструктура. Аналогичным образом особенности структуры на границе раздела p- и n-областей определяют электронные свойства электронно-дырочного перехода. Разработан ряд методов исследования морфологии, кристаллической структуры и дефектов в различных областях объема солнечных элементов и на границе раздела слоев, обеспечивающих очень высокую разрешающую способность, вплоть до атомных размеров, хотя это достигается за счет уменьшения общей площади или объема исследуемой области материала. В большинстве

случаев необходимую информацию о свойствах материала можно получить при использовании методов, обладающих низкой разрешающей способностью, но позволяющих изучать области большого размера, в сочетании с методами, обеспечивающими высокую разрешающую способность при изучении микрообъектов.

1.3.1.1 Исследования кристаллической структуры

Методы рентгенографии [33—37] относятся к наиболее точным методам исследования кристаллической структуры твердых гел, не требующим, как правило, тщательной подготовки образца, и, что особенно важно, являются неразрушающими. Тонкие поверхностные пленки толщиной до 100 нм могут изучаться с применением электронографии [38—40], однако процесс подготовки образца оказывается довольно сложным, так как пленку необходимо отделить от подложки и укрепить на сетчатом держателе электронного микроскопа. Для исследования более толстых пленок можно использовать дифракцию электронов высоких энергий. Анализ дифракционных картин, получаемых этими методами, и их сравнение со стандартными данными ASTM (Американского общества по испытанию материалов) позволяют выявить различные кристаллические фазы в пленке, их относительное содержание, параметры кристаллической решетки и преимущественную ориентацию. По ширине дифракционных полос можно определить средний размер зерен в пленке [33]. Относительно новый метод исследования кристаллической структуры с пространственным разрешением около 1 мкм, основанный на анализе процесса каналирования электронов [41], гребует использования растрового электронного микроскопа. Общую картину кристаллической структуры можно получить путем изменения направления падения электронного луча для фиксированной точки на поверхности образца. Просвечивающий растровый электронный микроскоп позволяет изучать области структуры размером 5...10 нм.

1.3.1.2 Исследование микроструктуры

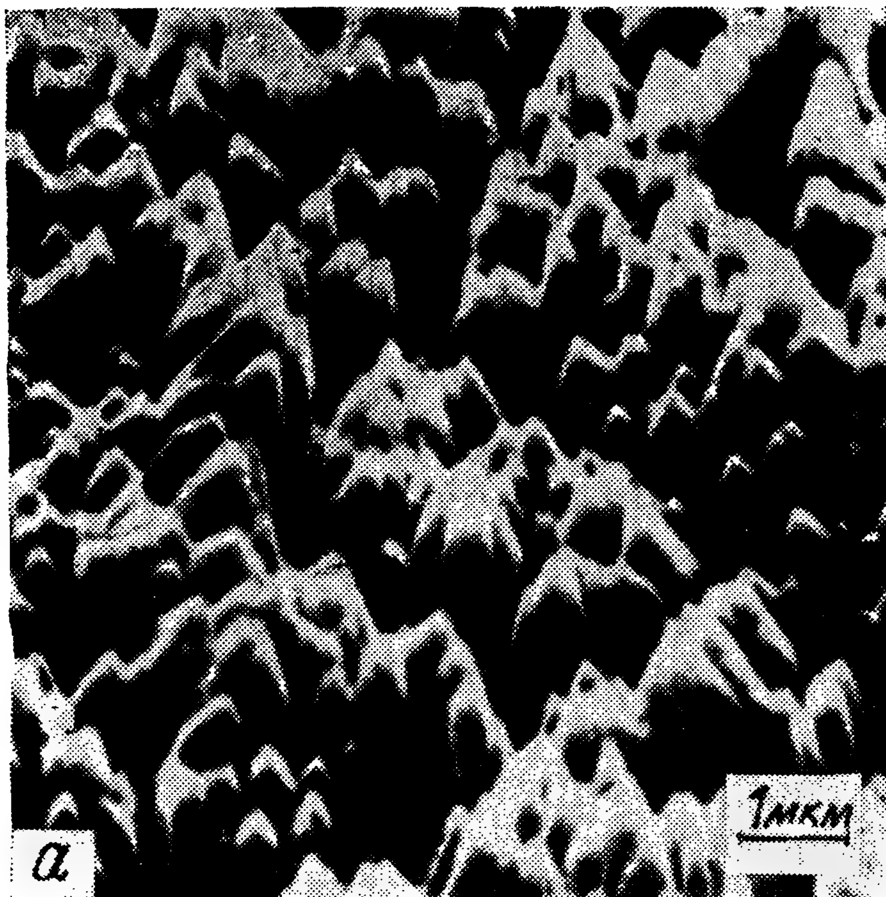
Для изучения морфологии и структуры фотоэлектрических приборов наряду с простыми методами оптической микроскопии — наблюдения в отраженном и проходящем свете — могут применяться методы интерференционного и фазового контраста [42, 43]. Метод сканирования поверхности солнечного элемента световым пятном можно использовать для исследования элемента непосредственно в рабочем режиме. Однако все оптические методы имеют невысокий предел разрешения, ограниченный несколькими десятыми долями микрометра.

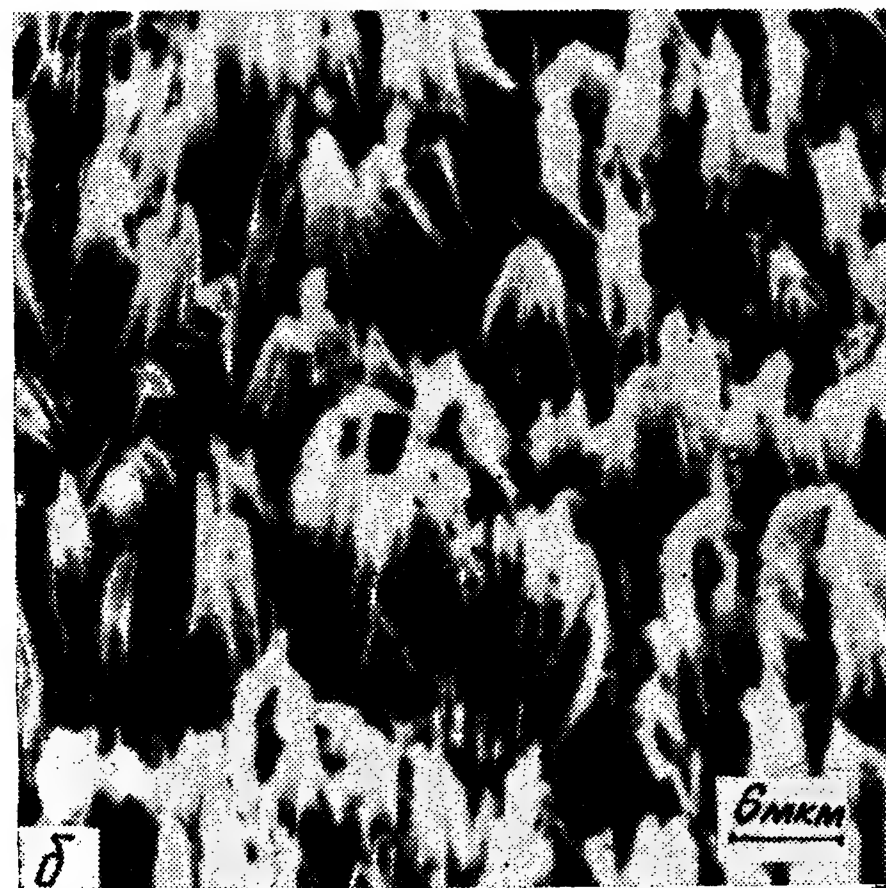
Существует довольно много электронно-лучевых методов, обеспечивающих повышенную разрешающую способность. Наиболее высокой информативностью обладает метод растровой электронной микроскопии. Его достоинствами являются обеспечение большого расстояния между системой магнитных линз и поверхностью образца, что удобно для работы оператора, и возможность непосредственного изучения практически любой свободной поверхности. Растровые электронные микроскопы могут работать в нескольких режимах [38]. Чаще всего исследуется изображение, формируемое с помощью вторичных электронов; при этом обеспечиваются предел разрешения менее 10 нм, практически неограниченная глубина проникновения поля и высокий контраст изображения основных составляющих солнечного элемента [44—47]. При использовании относительно простого дополнительного оборудования можно регистрировать отраженные электроны и катодолюминесценцию, что позволяет изучать изменение состава и обеспечивает более контрастное изображение различных фаз. Картина распределения тока, возбуждаемого электронным лучом [45], а также изображение, получаемое методом вольтова контраста [48], дают наглядное представление об электронных процессах в приборе. Возможные виды информации, получаемой при различных режимах работы растрового электронного микроскопа, представлены в табл. 1.1.

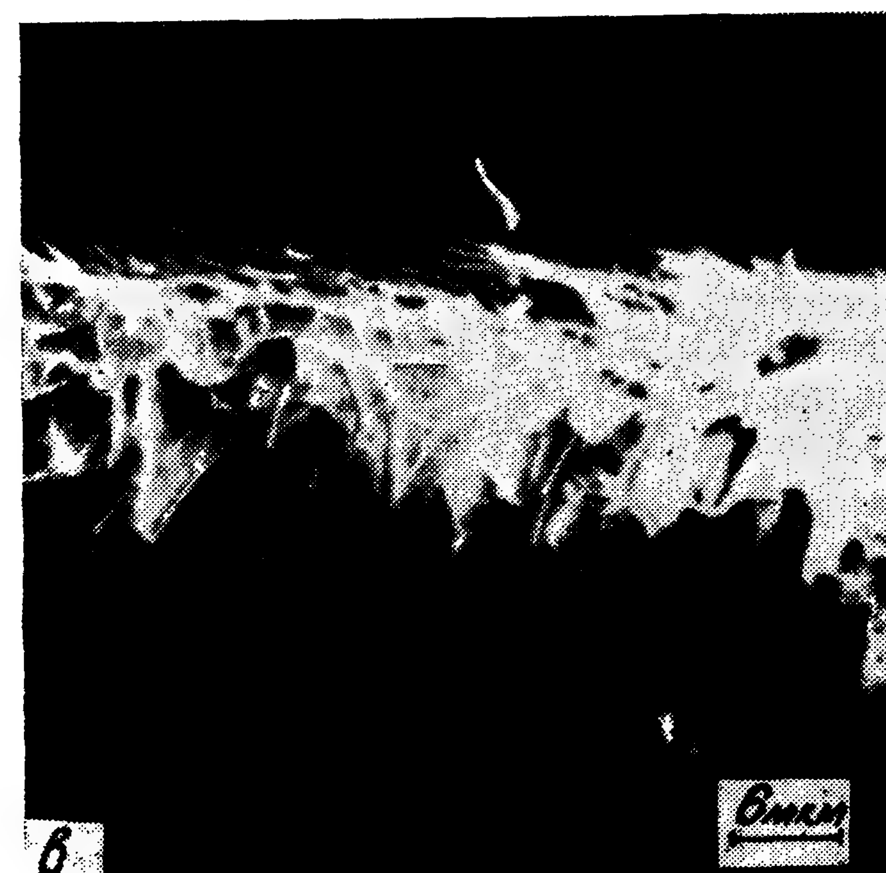
Просвечивающие электронные микроскопы обладают более высокой разрешающей способностью по сравнению с растровыми микроскопами. Однако при использовании просвечивающих электронных микроскопов необходимо подготовить образцы толщиной менее 100 нм. В том случае, когда исследуемый элемент имеет многослойную структуру, приготовление образца представляет собой довольно сложную проблему; однако если это препятствие преодолено, то детали структуры образца можно изучать с разрешением, достигающим атомных размеров. В последние годы разработаны оригинальные методы приготовления образцов, которые позволяют исследовать морфологию и дефекты структуры на границе раздела двух слоев и в активной области элемента. При рассмотрении соответствующих методов получения образца для иллюстрации будут приведены примеры, связанные с изучением тонкопленочных солнечных элементов с гетеропереходом Cu_2S — CdS.

При исследовании морфологии границы раздела Cu_2S — CdS слой сульфида меди можно удалить травлением в растворе KCN, а затем с помощью вторичных электронов получить изображение обычно закрытой поверхности слоя сульфида кадмия, показанное на рис. 1.9, *а*.

Пленку Cu_2S можно получить, отделяя ее от подложки из CdS [49] путем медленного удаления CdS с помощью химического травителя, в состав которого входят, например, одна часть







концентрированной HCl и две части H_2O. Соляная кислота в первую очередь разрушает слой CdS на границе с подложкой и затем постепенно растворяет его полностью, а свободная пленка Cu_2S остается на поверхности раствора. Отделенную пленку Cu_2S укрепляют на сетчатой подложке, промывают, сушат, а затем изучают в просвечивающем или растровом электронных микроскопах. Приготовленные таким способом образцы Cu_2S можно также исследовать на оптическую прозрачность. Изображение свободной пленки Cu_2S, полученное с помощью растрового электронного микроскопа, приведено на рис. 1.9, *б*.

Еще один способ приготовления образцов [49] состоит в том, что тонкопленочный элемент Cu_2S—CdS с помощью компаунда приклеивают к стеклянной пластине поверхностью Cu_2S вниз. Подложку, в некоторых случаях вместе с прилегающей к ней частью пленки CdS, осторожно отслаивают. Неотделившуюся часть пленки CdS затем растворяют

Рис. 1.9. Микроснимки, полученные с помощью растрового электронного микроскопа; *а*) поверхность раздела Cu_2S—CdS после удаления Cu_2S травлением в KCN; *б*) свободная пленка Cu_2S, отделенная от элемента Cu_2S — CdS; *в*) поперечное сечение пленки Cu_2S.

Таблица 1.1. Характер получаемой информации при различных режимах работы растрового электронного микроскопа [38]

Режим	Вид регистрируемого сигнала	Получаемая информация	Пространственная разрешающая способность, нм
Отражение	Отраженные электроны	Состав, кристаллическая структура	10^2
Эмиссия	Вторичные электроны	Топография, напряжение, магнитное и электрическое поля	10^2 10^3
Люминесценция	Фотоны	Состав	10^2
Проводимость	Токи в образце	Проводимость в рабочем режиме	10^2
Поглощение	Токи в поглощающем образце	Топография	10^3
Рентгеновское излучение	Рентгеновское излучение	Состав	10^3
Просвечивание	Прошедшие электроны	Кристаллическая структура	1 . . . 10

в HCl, в результате чего остается пленка Cu_2S, приклеенная к стеклянной пластине. Полученную пленку Cu_2S можно исследовать с помощью растрового электронного микроскопа.

Для изучения поперечного сечения перехода Cu_2S — CdS элемент предварительно покрывают слоем компаунда или полиэфирной смолой, после чего делается поперечный разрез. Для того чтобы устранить поврежденный слой в области разреза, образцы шлифуют и полируют. Затем свободную поверхность CdS травят в растворе 1 ч. HCl — 2 ч. H_2O, удаляя при этом с полированной поверхности CdS слой толщиной несколько микрометров, что позволяет добиться более четкого изображения слоя Cu_2S и области перехода при исследовании в растровом электронном микроскопе. Микроснимок этого образца, полученный с помощью вторичных электронов, представлен на рис. 1.9, *в*.

Поскольку в обычных тонкопленочных элементах на основе Cu_2S — CdS толщина слоя Cu_2S мала ($\sim$200 нм), для увеличения эффективной толщины слоя при наблюдении в микроскоп в некоторых случаях создают косой шлиф под очень малым углом к переходу Cu_2S — CdS. У образцов с косым шлифом структура перехода исследовалась с помощью растрового электрон-

ного микроскопа методом вольтова контраста [48] и при возбуждении катодолюминесценции [47]. Следует также упомянуть работу Тичмарша и др. [50], которые для получения поперечных сечений нескольких многослойных гетероструктур впервые применили метод утоньшения образцов с помощью разбрызгиваемого химического реактива и при использовании растрового электронного микроскопа получили микроснимки дефектов на различных границах раздела.

И наконец, необходимо отметить, что наиболее важные достоинства просвечивающего растрового электронного микроскопа, в котором сочетаются особенности как просвечивающего, так и растрового микроскопов, заключаются в возможности его использования в режимах пропускания и сканирования, а также в более высокой по сравнению с растровым электронным микроскопом разрешающей способности при исследовании поверхности и в возможности получения электронограмм и проведения анализа химического состава областей малого размера (5...10 нм).

1.3.2 Анализ состава материалов

Физические методы исследования состава материалов играют более важную роль по сравнению с методами химического анализа. Особый интерес представляют те из них, которые могут быть использованы для изучения готовых приборов.

В основе ряда методов лежит получение характеристик линейчатых спектров рентгеновского излучения. Рентгеновское излучение с дискретными флуоресцентными спектрами [51] испускают атомы вещества, возбуждаемые жестким рентгеновским излучением. Данный метод, однако, обеспечивает невысокую разрешающую способность в поперечном направлении. Предел разрешения менее 1 мкм в поперечном направлении и по глубине достигается при возбуждении рентгеновского излучения электронами с использованием электронно-зондового микроанализатора в сочетании с растровым или просвечивающим растровым электронными микроскопами [52]. Энергодисперсионный анализ испускаемого рентгеновского излучения выполняется с применением полупроводниковых детекторов, которые имеют больший угол восприятия и более высокую чувствительность, чем спектрометры с кристаллическим диспергирующим элементом. Из-за наличия эффектов упругого рассеяния электронов и вторичной флуоресценции пространственная разрешающая способность этого метода при исследовании массивных образцов ограничена величиной, приблизительно равной 1 мкм. Однако при изучении тонких образцов в просвечивающем растровом электронном микроскопе предел разрешения может быть понижен до 5 нм. Исследование материала с помощью элект-

ронно-зондового микроанализатора в сочетании с ионным травлением позволяет определять профили распределения химических элементов. По указанным выше причинам разрешающая способность по глубине составляет около 1 мкм.

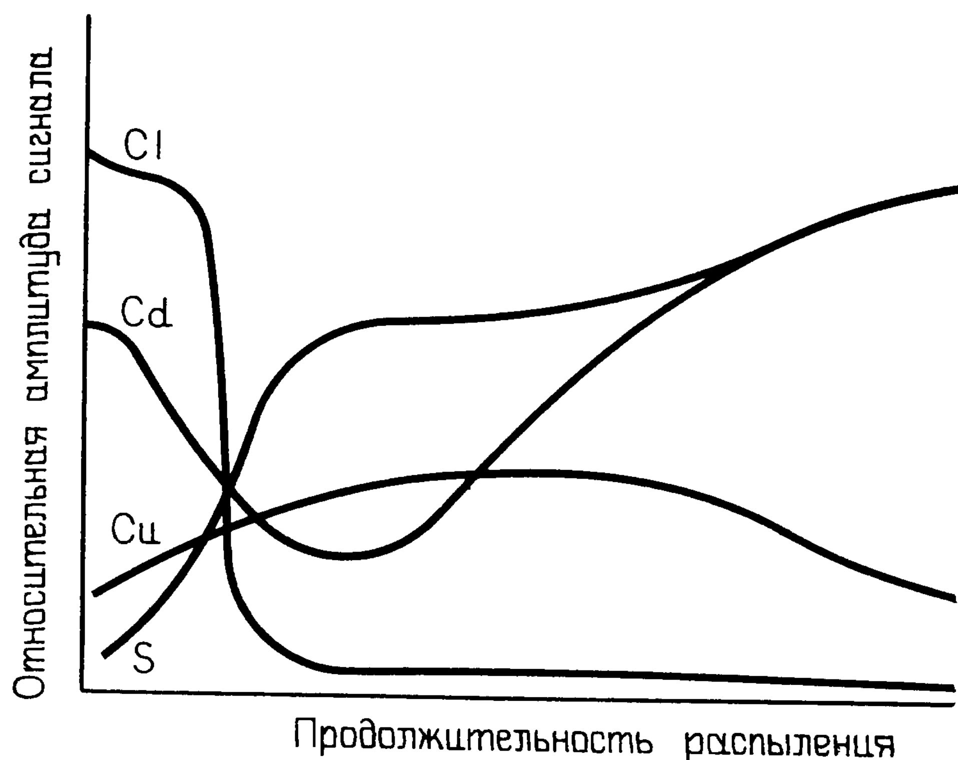


Рис. 1.10. Полученные методом оже-спектроскопии профили распределения химических элементов в тонкопленочных солнечных элементах на основе Cu_2S—CdS непосредственно после реакции в твердой фазе.

Повысить разрешающую способность в поперечном направлении и по глубине можно при использовании электронов низких энергий (1...5 кэВ), стимулирующих эмиссию оже-электронов из нескольких ближайших к поверхности мономолекулярных слоев. Данный метод, называемый оже-спектроскопией, позволяет проводить исследования в сканирующем режиме (сканирующий оже-микроанализатор) и обеспечивает разрешающую способность в поперечном направлении, приблизительно равную размеру луча, и разрешающую способность по глубине порядка 1...3 нм. В сканирующем режиме возможно получение полной картины распределения концентрации химических элементов. Особым достоинством метода оже-спектроскопии является высокая эффективность анализа атомов легких элементов. При послойном удалении материала с помощью установленного в одном положении или сканирующего пучка ионов повторение элементного анализа поверхности дает информацию об изменении химического состава материала по глубине [53]. При этом необходимо принимать меры для исключения ошибок и искажений в показаниях приборов, которые возникают вследствие неоднородного распыления, каналирования и других эффектов. Типичное для солнечных элементов на основе Cu_2S — CdS распределение состава по глубине, определяемое методом оже-спектроскопии, показано на рис. 1.10.

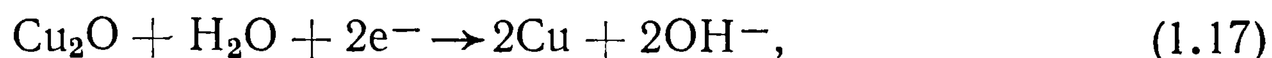
В методе фотоэлектронной спектроскопии, известном в химии под названием электронной спектроскопии для химического анализа, в качестве излучения, стимулирующего эмиссию электронов из валентной зоны материалов, применяется характеристическое рентгеновское излучение, источником которого служит магниевый или алюминиевый анод. Этот метод [54], вообще говоря, не обладает высокой пространственной разрешающей спо-

собностью, тем не менее он позволяет достичь разрешения по глубине, равного 1...3 нм, и аналогично методу оже-спектроскопии может применяться для определения градиента состава. Наиболее важное практическое значение метода электронной спектроскопии для химического анализа состоит в том, что его можно использовать для изучения сплавов и соединений, поскольку спектры эмитированных электронов несут информацию о химическом состоянии обнаруживаемых элементов.

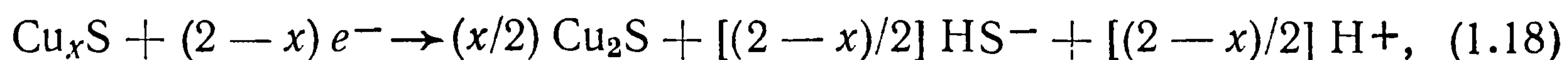
Метод масс-спектроскопии вторичных ионов применяется для анализа ионов, испускаемых веществом, которое подвергается ионному травлению, и, следовательно, позволяет изучать распределение химических элементов по толщине образца [55]. С помощью этого метода можно обнаруживать элементы, содержащиеся в незначительном количестве (несколько миллионных долей), а также разделять изотопы.

Все три метода — оже-спектроскопия, электронная спектроскопия для химического анализа и масс-спектроскопия вторичных ионов — обычно требуют создания высокого вакуума, а проведение анализа распределения элементов сопровождается разрушением образца. Элементный анализ, основанный на обратном резерфордовском рассеянии [56], относится к неразрушающим методам, однако для получения зондирующего луча необходимо использовать ускоритель частиц.

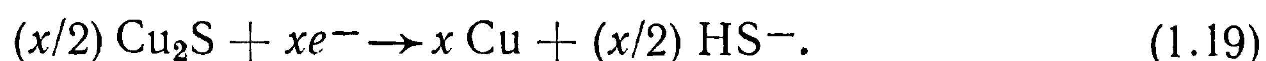
Помимо перечисленных методов исследование тонких пленок может осуществляться с помощью стандартных аналитических методов: атомно-абсорбционного анализа, нейтронного активационного анализа и искровой спектроскопии. Эти методы, как правило, требуют разрушения образца и дают лишь усредненные характеристики пленки. Кастелем и Веделем [57] разработан метод электрохимического анализа полупроводниковых материалов, который позволяет определять толщину окисного слоя, состав и эквивалентную толщину полупроводниковой пленки. Исследование этим методом пленок Cu_2S основано на определении потенциала материала на конечной стадии проходящих реакций



$$Cu_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Cu + 2OH^-, \tag{1.17}$$



$$Cu_xS + (2 - x)\,e^- \rightarrow (x/2)\,Cu_2S + [(2 - x)/2]\,HS^- + [(2 - x)/2]\,H^+, \tag{1.18}$$



$$(x/2)\,Cu_2S + xe^- \rightarrow x\,Cu + (x/2)\,HS^-. \tag{1.19}$$

Если Q_1 и Q_2 — заряды, необходимые для завершения реакций (1.18) и (1.19) соответственно, то стехиометрический коэффициент рассчитывается по формуле

$$x = 2Q_2/(Q_1 + Q_2). \tag{1.20}$$

Эквивалентная толщина δ пленки Cu_xS находится из уравнения

$$\delta = Q_2W/2Fa\rho. \tag{1.21}$$

Здесь W — молекулярная масса Cu_2S (159,12), F=96485 Кл/

/моль — число Фарадея, ρ — плотность Cu_2S (5,5 г/см^3), a — площадь образца. На интересующей исследователя конечной стадии реакций экспериментально определяется показанная на рис. 1.11 зависимость потенциала материала (относительно Ag|AgCl|KCl|1M электрода) от времени в процессе катодного восстановления Cu_2S при постоянном токе в 0,1 М растворе уксуснокислого натрия. Типичные значения потенциалов восстановления равны: —0,16 В для CuO (+CuS), —0,45 В для Cu_2O, —0,70 В для Cu_xS и —1,00 В для Cu_2S. Каждая ступенька на графике зависимости потенциала от продолжительности процесса соответствует определенному конечному химическому состоянию материала. Величины Q_1 и Q_2 можно выразить через T_1 и T_2, которые отмечены на рис. 1.11, и уравнение (1.20) принимает вид

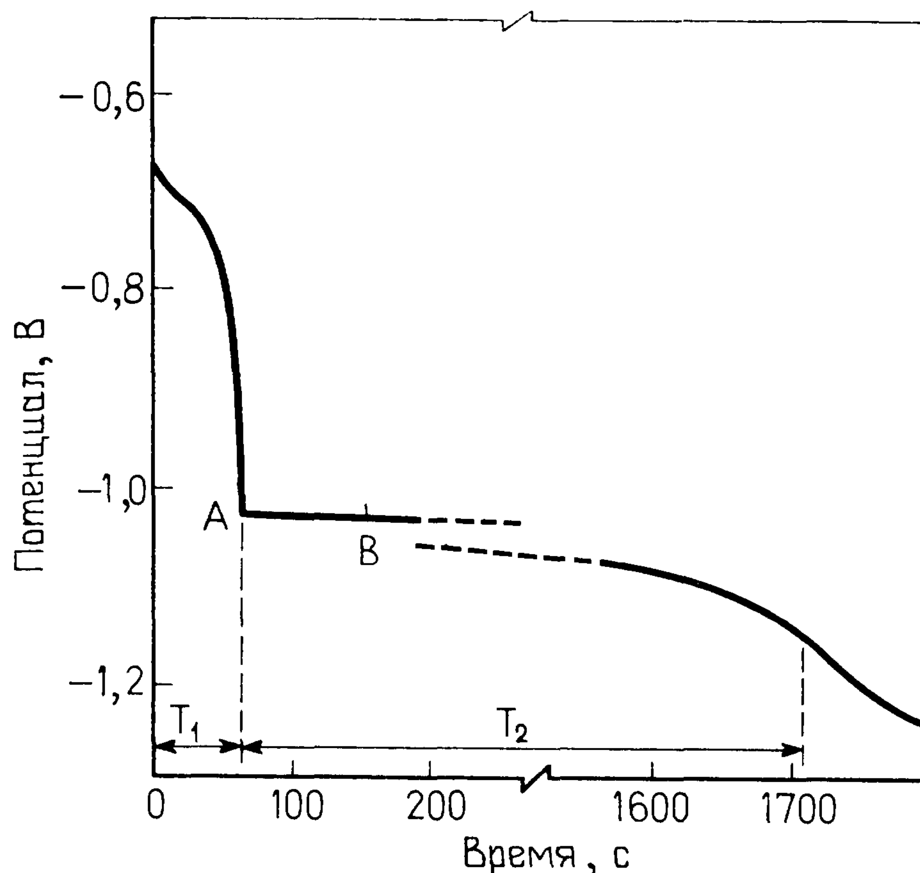
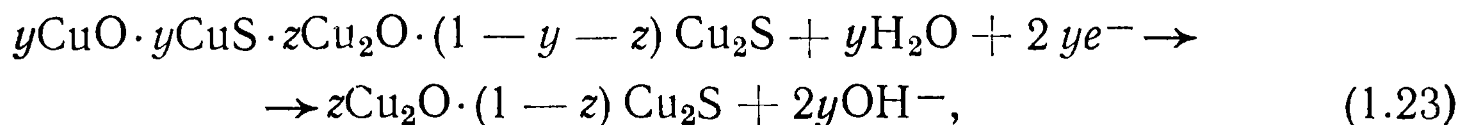


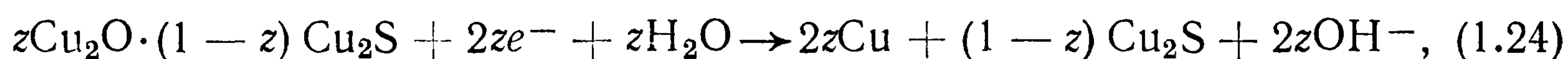
Рис. 1.11. Зависимости потенциала от времени, измеряемые при электрохимическом анализе Cu_xS [57].

$$x = 2T_1/(T_1 + T_2). \qquad (1.22)$$

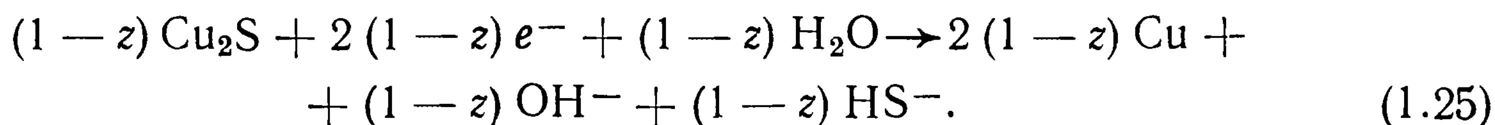
При наличии окислов состав слоя Cu_xS представляет собой смесь соединений yCuO, yCuS, zCu_2O и $(1—y—z)Cu_2S$, для которых реакции восстановления протекают следующим образом:



$$yCuO \cdot yCuS \cdot zCu_2O \cdot (1 - y - z)\, Cu_2S + yH_2O + 2ye^- \rightarrow$$
$$\rightarrow zCu_2O \cdot (1 - z)\, Cu_2S + 2yOH^-, \qquad (1.23)$$



$$zCu_2O \cdot (1 - z)\, Cu_2S + 2ze^- + zH_2O \rightarrow 2zCu + (1 - z)\, Cu_2S + 2zOH^-, \qquad (1.24)$$



$$(1 - z)\, Cu_2S + 2\,(1 - z)\, e^- + (1 - z)\, H_2O \rightarrow 2\,(1 - z)\, Cu +$$
$$+ (1 - z)\, OH^- + (1 - z)\, HS^-. \qquad (1.25)$$

Значения z и y определяются из соотношений

$$z = t_0'/(t_1 + t_0'), \qquad (1.26)$$

$$y = t_0/(t_1 + t_0'). \qquad (1.27)$$

Здесь t_0, t_0' и t_1 — продолжительность реакций (1.23), (1.24) и (1.25) соответственно. Методом электрохимического анализа недавно были исследованы пленки Cu_xSe [58].

В табл. 1.2 приведены сравнительные характеристики различных методов анализа состава материалов.

Таблица 1.2. Сравнение характеристик различных методов определения состава материалов

Характеристики	Методы определения состава материалов					
	Оже-спектроскопия	Электронная спектроскопия для химического анализа	Масс-спектроскопия вторичных ионов	Анализ флуоресцентных рентгеновских спектров	Электронно-зондовый микроанализ	Метод обратного резерфордовского рассеяния
Зондирующий пучок	Электроны	Рентгеновское излучение	Ионы	Рентгеновское или γ-излучение	Электроны	α-частицы
Регистрируемый объект	Оже-электроны	Электроны внутр. обол. атома или валентные электроны	Ионы	Рентгеновское излучение	Характеристическое рентгеновское излучение	α-частицы
Диаметр зондирующего пучка	0,2 мкм	5 мм	10 мкм	~1 см	⩽10 нм	1 мм
Предел разрешения по глубине	0,5...4 нм	1...10 нм	<1 нм	2...3 мкм	~1...2 мкм	10 нм
Чувствительность (обнаруживаемое атомное содержание примесей), %	0,1	0,5	10^{-4}	10^{-2}	0,1	10^{-3}
Возможность количественного анализа	+	+	Затрудн.	+	+	+
Возможность анализа химического состава	+	Затрудн.	+	—	+	—
Возможность получения изображения	+	+	+	—	—	—
Возможность анализа распределения примесей по глубине	+	+	+	—	+	+
Разрушение образца	—	—	+	—	—	—

1.3.3 Оптические характеристики

Разработано большое количество экспериментальных методов определения оптических постоянных (n и k) тонких пленок. Их критический анализ проведен Чопра [59]. Чаще всего применяется метод раздельного определения n и k по измеренным значениям коэффициентов отражения и пропускания одной и той же пленки. При достаточно большой толщине пленки многократных отражений света не происходит, и коэффициент пропускания T пленки, имеющей комплексный показатель преломления $n_1—ik_1$ и толщину t, равен [59]

$$T=\frac{16n_0\left(n_1^2+k_1^2\right)\exp\left(-4\pi k_1 t/\lambda\right)}{\left[\left(n_1+1\right)^2+k_1^2\right]\left[\left(n_0+n_1\right)^2+k_1^2\right]},\qquad (n_1>n_0). \qquad (1.28)$$

Здесь n_0 — показатель преломления подложки; предполагается, что внешней средой является воздух. Значение k_1 можно найти из графика зависимости $\ln T$ от t по положению точки ее пересечения с одной из осей координат или по ее наклону[1]. Если не учитывать интерференцию и многократное отражение света, то связь между коэффициентами пропускания T и отражения R выражается соотношением $T=(1—R)\exp(—4\pi k_1 t/\lambda)$. Если же отражение света на границе раздела пленка — подложка принимается во внимание, то $T=(1—R)^2\exp(—4\pi k_1 t/\lambda)$ при $n_0<n_1$ и $k_0=0$. Поскольку коэффициент поглощения α равен $4\pi k/\lambda$, наиболее удобный способ определения α основан на измерении величин R и T для одной и той же пленки.

При использовании спектрофотометра значения α могут быть найдены при различных длинах волн. Исходя из спектральной зависимости α, можно установить характер оптических переходов (прямые или непрямые) и определить оптическую ширину запрещенной зоны E_g.

Определение плазменной частоты по результатам измерений коэффициента отражения сильно вырожденных полупроводниковых пленок позволяет найти значения либо концентрации носителей n, либо эффективной массы m^* при условии, что одна из этих величин известна [60]. Измерения спектрального положения экстремумов R и T вырожденных полупроводников, в частности Cu_2S, могут быть положены в основу метода определения состава пленок, как это было предложено Раджкананом [61], получившим семейство зависимостей $\lambda_{\min R}$ и $\lambda_{\max T}$ от t для пленок сульфида меди различного состава. Состав пленки определяется однозначно по положению главных минимумов коэф-

---

[1] Если значение n_1 не известно, то k_1 можно определить только по величине отрезка, отсекаемого указанной кривой на оси абсцисс. — *Прим. перев.*

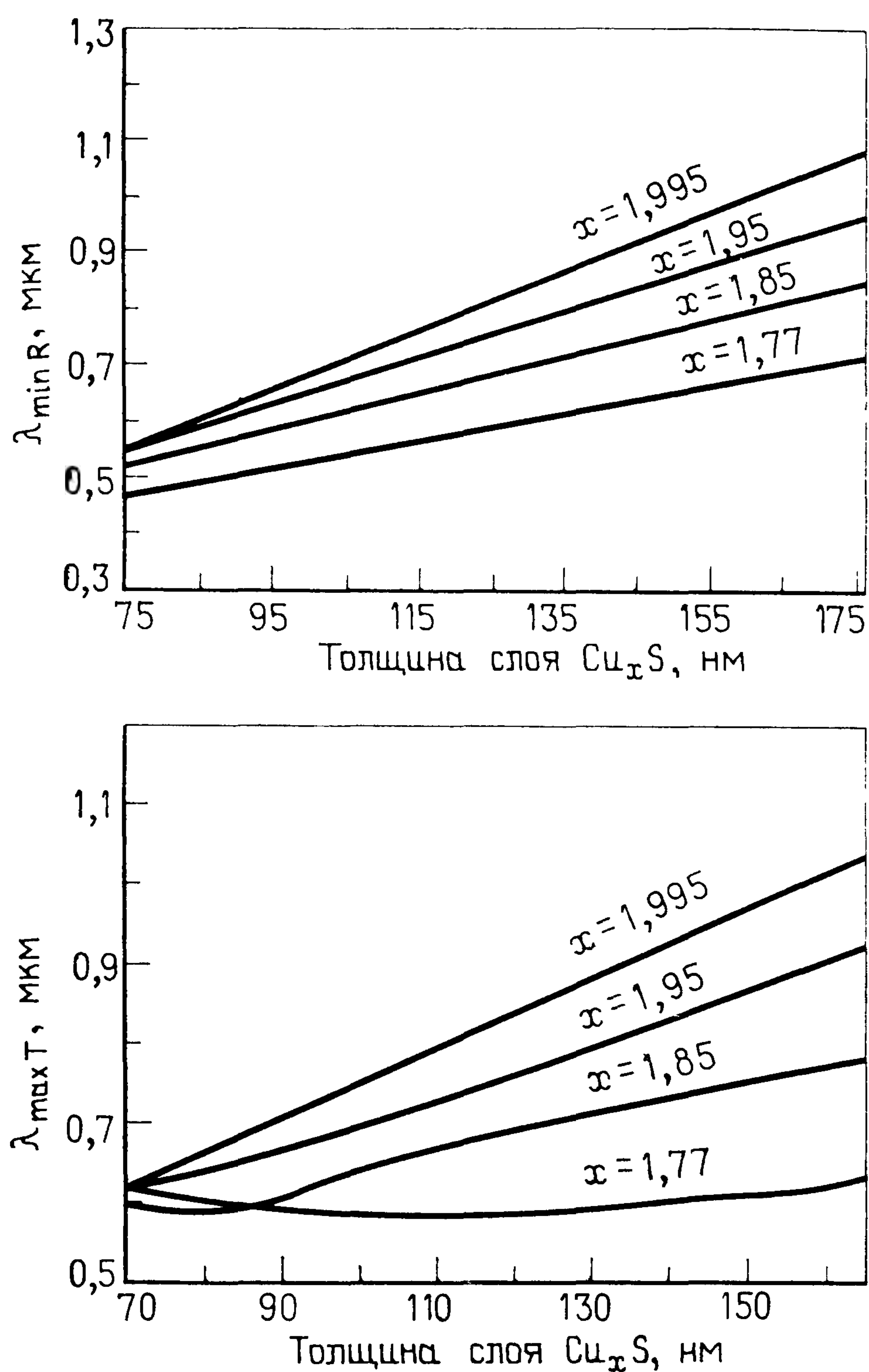


Рис. 1.12. Положение главных минимумов коэффициента отражения ($\lambda_{\min R}$) и максимумов коэффициента пропускания ($\lambda_{\max T}$) в зависимости от толщины пленок Cu_xS при различных значениях x [61].

фициента отражения и главных максимумов коэффициента пропускания. На рис. 1.12 представлены зависимости $\lambda_{\min R}$ и $\lambda_{\max T}$ от t для пленок Cu_xS, где величина x является параметром.

Указанные оптические методы позволяют исследовать образцы с гладкой поверхностью, отражающие и частично пропускающие излучение. Однако для изучения оптических потерь важно уметь определять потери, вызываемые отражением и поглощением света в различных слоях солнечного элемента и во всем элементе. Для этого обычно проводят измерения [62] интегральных значений коэффициентов отражения и пропускания, применяя интегрирующую сферу, снабженную спектрофотометром.

1.3.4 Электрические и оптоэлектронные характеристики

Изучение электронных свойств полупроводников включает определение удельного сопротивления ρ, подвижности носителей (μ_n или μ_p), концентрации носителей (n или p), постоянной Холла (R_H), диффузионной длины неосновных носителей (L_n или L_p), времени жизни неосновных носителей (τ_n или τ_p) и температурных зависимостей этих параметров.

Методы измерения ρ, μ и n хорошо известны и описаны в литературе [63, 64]. Поэтому мы не будем обсуждать их подробно, а только отметим, что к широко применяемым методам относятся: 1) двухзондовый метод измерения удельного сопротивления; 2) четырехзондовый метод измерения удельного сопротивления с линейным расположением зондов; 3) метод измерения распределенного сопротивления для определения удельного сопротивления; 4) четырехзондовый метод измерения

удельного сопротивления при нелинейном расположении зондов; 5) метод Ван-дер-Пау, позволяющий определять удельное сопротивление, постоянную Холла и холловскую подвижность; 6) измерения эффекта Холла; 7) метод Хайнса — Шокли, применяемый для измерения подвижности носителей.

По характеру температурной зависимости подвижности можно установить механизм переноса носителей заряда. Используя температурную зависимость концентрации носителей, определяют энергетическое положение уровня Ферми и примесных уровней. Измерения освещенных образцов позволяют получить значения фотопроводимости и постоянной Холла, исходя из которых можно вычислить подвижность и концентрацию носителей при освещении.

Измерения фотопроводимости, включающие измерения временны́х характеристик или термостимулированной проводимости, могут оказаться полезными для определения параметров переноса носителей заряда в полупроводниковых пленках [65, 66]. Данные о ловушках получают на основе анализа зависимости фототока от интенсивности излучения и кривых релаксации фототока. Эффекты теплового или оптического гашения фотопроводимости дают информацию об энергии ионизации примесей. Для изучения ловушечных уровней используют также спектральные зависимости фототока.

Одно из наиболее важных приложений методов измерения фотопроводимости связано с определением времени жизни неосновных носителей по затуханию фотопроводимости. Генерация избыточных носителей заряда происходит при облучении образца светом с энергией фотонов, превышающей ширину запрещенной зоны. Проводимость образца прямо пропорциональна концентрации носителей, и изменение проводимости $\Delta\sigma$ вследствие оптического возбуждения пропорционально количеству избыточных носителей, т. е.

$$\Delta\sigma = C \exp(-t/\tau). \tag{1.29}$$

Здесь τ — время жизни носителей, C — постоянная величина. Для того чтобы определить τ, выключают освещение и регистрируют процесс затухания проводимости. Пространственное распределение времени жизни носителей можно измерить с помощью лазерного луча, сканирующего поверхность образца [67].

Для определения диффузионной длины неосновных носителей проводят измерения поверхностной фото-э.д.с. [68—70]. Поверхностная фото-э.д.с. появляется при освещении независимо от наличия p—n-перехода и может быть измерена с помощью метода, использующего емкостную связь. Поверхностная рекомбинация не влияет на измеряемое значение времени жизни. Интенсивность света φ, выраженная через поверхностный потенциал, равна

$$\varphi = F(V_s) K (1 + 1/\alpha L). \tag{1.30}$$

Здесь $F(V_s)$ — функция поверхностного потенциала V_s, K — постоянная величина, α — коэффициент поглощения света, L — диффузионная длина неосновных носителей. При проведении измерений коэффициент поглощения α варьируют, изменяя длину волны света, а интенсивность света при каждой длине волны регулируют таким образом, чтобы сохранялось прежнее значение V_s и величина $F(V_s)$ оставалась постоянной. Полученную зависимость φ от $1/\alpha$ экстраполируют к $\varphi=0$ и определяют эффективное значение L, которое затем используют для вычисления τ.

Зависимость напряжения холостого хода V_{oc} солнечного элемента от t может иметь три характерные области, соответствующие условиям высокого, промежуточного и низкого уровней инжекции. Уравнения, описывающие затухание V_{oc} в этих трех областях, имеют вид [71, 72]

$$\tau = \frac{2kT}{q}\left|\frac{dV_{oc}}{dt}\right|^{-1} \tag{1.31}$$

для высокого уровня инжекции,

$$\tau = \frac{kT}{q}\left|\frac{dV_{oc}}{dt}\right|^{-1} \tag{1.32}$$

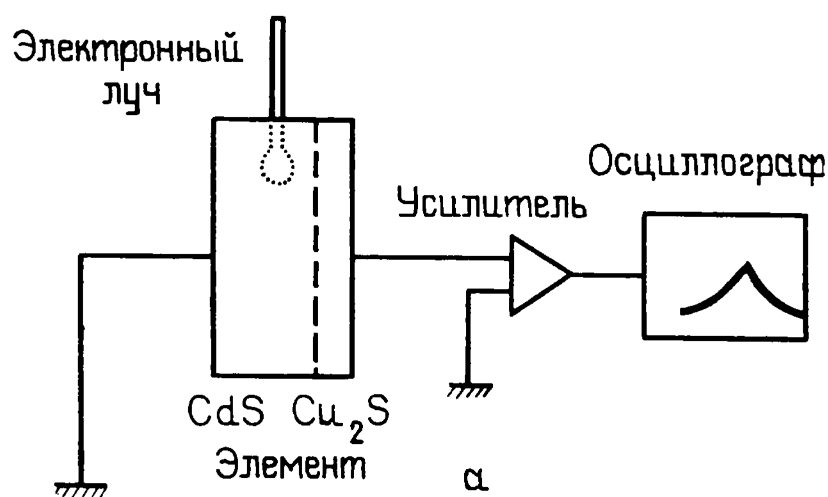
для промежуточного уровня инжекции и

$$V_{oc} = \frac{kT}{q}\left\{\exp\left[\frac{qV(0)}{kT}\right] - 1\right\}\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{1.33}$$

для низкого уровня инжекции. Здесь τ — время жизни неосновных носителей, t — продолжительность процесса. Величина $V(0)$ равна V_{oc} в момент прекращения оптического возбуждения. Данный анализ основан на предположении, что вклад сильно легированного слоя в V_{oc} пренебрежимо мал. Затухание V_{oc} можно также наблюдать при резком прерывании прямого тока, проходящего через солнечный элемент [71].

Все три указанных выше метода измерения диффузионной длины и времени жизни неосновных носителей применимы, если значения диффузионной длины составляют не менее 10 мкм, а значения времени жизни — не менее 0,1 мкс. Однако в поликристаллических тонких пленках диффузионная длина неосновных носителей очень мала, и ее значения, как правило, не превышают 1 мкм. Поэтому обычными методами, которые были здесь рассмотрены, измерить диффузионную длину довольно трудно. Применение растрового электронного микро-

скопа с пучком электронов диаметром от 5 до 10 нм позволяет проводить измерения со значительно более высокой разрешающей способностью. Диффузионную длину можно теперь определить в условиях генерации неосновных носителей заряда электронами. На рис. 1.13, *а* показана схема экспериментальной установки для этого метода измерений, известного под названием «метод наведения тока электронным лучом». На боковой поверхности солнечного элемента создают скол, позволяющий определить положение перехода, после чего элемент устанавливают в растровом электронном микроскопе таким образом, чтобы плоскость перехода была расположена параллельно направлению распространения электронного луча. Сканирование осуществляется в направлении нормали к плоскости перехода. Если базовую область элемента считать полубесконечной, то зависимость между током I, наведенным электронным лучом, и расстоянием x от оси пучка до плоскости перехода имеет вид [73]



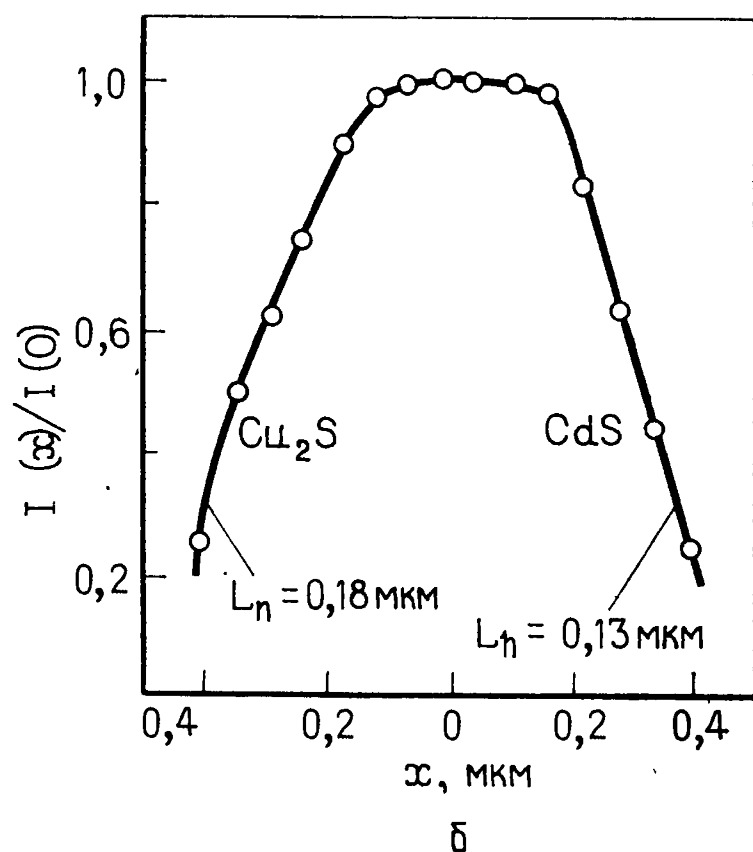


Рис. 1.13. Схема экспериментальной установки для измерения диффузионной длины неосновных носителей заряда по методу наведения тока электронным лучом (*а*) и зависимость $I(x)/I(0)$ от расстояния до перехода в тонкопленочном солнечном элементе на основе Cu_2S—CdS (*б*).

$$I = I_0 \exp(-x/L_D). \tag{1.34}$$

Здесь I_0 — значение I в плоскости перехода ($x=0$), а L_D — диффузионная длина неосновных носителей в той области элемента, на которую направлен электронный луч. Диффузионная длина выражается через тангенс угла наклона зависимости $\lg I$ от x. На рис. 1.13, *б* приведена зависимость I/I_0 от x. Оукс и др. [73] отмечают, что при использовании метода наведения тока электронным лучом точные измерения диффузионной длины могут быть проведены при $L_D \gg 0{,}25 R_G$, где R_G — длина пробега первичных электронов в материале. При $L_D \ll 0{,}25 R_G$ наведенный ток не зависит от L_D, но в то же время сильно зависит от энер-

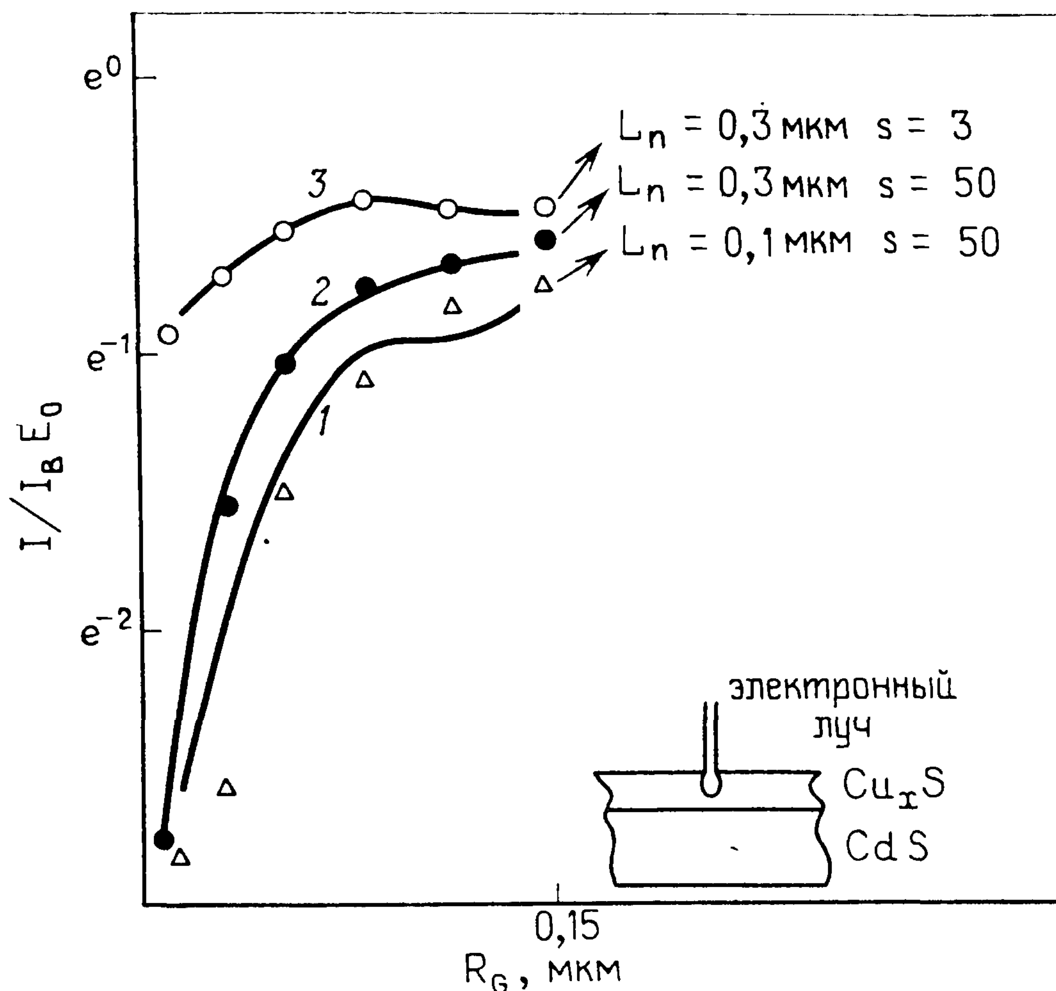


Рис. 1.14. Зависимости нормированного тока, наведенного электронным лучом, от средней глубины генерации носителей в слое Cu_xS солнечных элементов на основе Cu_xS—CdS, подвергнутых обработке в различных условиях [74]. Сплошные линии — теоретические зависимости при различных значениях диффузионной длины электронов L_n и нормированной скорости поверхностной рекомбинации s после получения пленки Cu_2S химическим методом *(1)*, после термообработки на воздухе *(2)* и обработки в тлеющем разряде в атмосфере водорода с последующим старением *(3)*.

гии электронов в пучке. Это означает, что при использовании электронов низких энергий (5...10 кэВ) точность измерений L_D повышается, поскольку эффективная глубина d генерации носителей (например, для Cu_xS) определяется соотношением

$$d = AE_0^{1,62} = 0{,}5R_G, \qquad (1.35)$$

где E_0 — энергия электронов в пучке, выраженная в киловольтах, а величина d представлена в микрометрах.

В методе возбуждения тока световым лучом — оптическом аналоге предыдущего метода — вместо электронного луча используют лазерное излучение и диффузионную длину неосновных носителей находят из зависимости $\ln I_{sc}$ (I_{sc} — ток короткого замыкания) от x таким же способом, как и раньше [71]. Однако предел разрешения, обеспечиваемый методом возбуждения тока световым лучом, ограничен размером светового пятна ($\geqslant 1$ мкм). Кроме того, при измерениях этим методом влияние поверхностной рекомбинации на получаемые результаты становится более существенным. При учете поверхностной рекомбинации в случае возбуждения тока световым лучом

эффективную диффузионную длину L_{eff} можно рассчитать с помощью соотношения [71]

$$\left|\frac{L_{eff}}{L_D}\right|^2=\frac{1-\exp(-Z)}{1+R\,\mathrm{cth}\,(W/2)}\left\{1+\frac{RW\,[W\,\mathrm{cth}\,(W/2)-Z\mathrm{cth}\,(Z/2)]}{W^2-Z^2}\right\}. \tag{1.36}$$

Здесь $W=t/L_D$, $Z=t\alpha$, $R=S\tau/L_D$, t — толщина солнечного элемента от освещаемой до тыльной поверхности, α — коэффициент поглощения света, соответствующий длине волны лазерного излучения, S — скорость поверхностной рекомбинации.

При использовании метода наведения тока электронным лучом измерения могут быть также выполнены способом, обеспечивающим относительно меньшую точность в определении L_D [73, 74]. В этом случае образец, к примеру солнечный элемент на основе Cu_xS—CdS, устанавливают в таком положении, при котором электронный луч направлен перпендикулярно поверхности Cu_xS, а объем, в котором генерируются носители, перемещается, пересекая плоскость перехода, вследствие изменения E_0 и соответственно эффективной глубины генерации d. Для того чтобы исключить эффекты, связанные с различием электронных токов и с увеличением скорости генерации неосновных носителей при повышении ускоряющего напряжения, измеренный ток I нормируют на I_BE_0 (где I_B — электронный ток в пучке). При достаточно малых величинах E_0, когда генерация носителей происходит преимущественно в Cu_xS, зависимость $\ln(I/I_BE_0)$ от эффективной глубины генерации позволяет определить значение L_D. Шоком [74] были построены зависимости нормированного тока от пробега первичных электронов в Cu_xS и путем сравнения полученных результатов с теоретическими зависимостями найдены значения L_D и S, как это показано на рис. 1.14.

Глава 2
МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

2.1 Введение

Образование зародышевых центров, микроструктура растущих тонких пленок и, следовательно, их физические свойства зависят от применяемого метода осаждения и параметров этого процесса. Двумерные слои толщиной от нескольких десятых долей нанометра до сотен микрометров могут быть получены с помощью большого количества так называемых тонкопленочных и толстопленочных методов. Толстопленочные методы связаны с осаждением пленок какого-либо вещества из приготовленных на его основе паст или растворов. Оба вида технологических методов обеспечивают получение тонкопленочных материалов с различной микроструктурой и широким диапазоном свойств.

При использовании тонкопленочных солнечных элементов большой площади в наземных условиях учитываются не только их энергетические характеристики, но и экономические показатели. Это обусловливает необходимость применения методов как тонкопленочной, так и толстопленочной технологии, которые удовлетворяют таким требованиям, как простота, низкая стоимость, возможность создания однородных пленок большой площади и управления процессом осаждения, а также позволяют получать пленки с определенными структурными, физико-химическими и электрооптическими свойствами. Методы осаждения подробно рассмотрены в литературе [1—6]. В данной главе представлен краткий обзор методов, которые в наибольшей степени подходят для получения пленок, используемых в солнечных элементах. Особо выделен ряд новых перспективных методов, которые до сих пор не освещались.

Процесс осаждения тонкой пленки состоит из трех этапов: 1) получение вещества в виде атомов, молекул или ионов, 2) перенос этих частиц через промежуточную среду, 3) конденсация частиц на подложке. В зависимости от того, каким

способом были получены частицы пара: с использованием физического (термическое испарение или ионное распыление), химического или электрохимического процессов, можно провести следующую классификацию методов осаждения: 1) физическое осаждение из паровой фазы, 2) химическое осаждение из паровой фазы, 3) химическое осаждение из раствора, 4) электрохимическое осаждение. На основе методов физического и химического осаждения из паровой фазы разработаны комбинированные методы, такие, как реактивное испарение, реактивное ионное распыление и плазменное осаждение. В последующих разделах рассматриваются основные принципы и характерные особенности различных методов осаждения тонких пленок.

2.2 Физическое осаждение из паровой фазы

2.2.1 Вакуумное испарение

2.2.1.1 Кинетика процесса

Испарение материала осуществляется при довольно высокой температуре, обеспечивающей необходимое давление паров. Согласно кинетической теории Ленгмюра — Дэшмана, скорость свободного испарения атомов с чистой поверхности единичной площади в вакууме определяется уравнением

$$N_e = 2{,}635 \cdot 10^{20} P_e/(MT)^{1/2}. \qquad (2.1)$$

Здесь N_e — скорость испарения атомов в $см^{-2} \cdot с^{-1}$; P_e — выраженное в Па равновесное давление пара испаряемого вещества в условиях насыщения при температуре T; M — молекулярная масса частиц пара. Преодолев промежуточную среду, атомы пара конденсируются на подложке в виде тонкой пленки. Скорость конденсации или осаждения атомов пара зависит от взаимного расположения испарителя и подложки, а также от коэффициента конденсации при данном физическом состоянии поверхности.

Частицы пара рассеиваются в результате столкновений с молекулами остаточного газа в вакуумной системе. Вероятность рассеяния[1] пропорциональна exp $(-d/\lambda)$, где d — расстояние между источником и подложкой, λ — средняя длина свободного пробега молекул остаточного газа. Кроме того, молекулы газа соударяются с поверхностью подложки со скоростью, определяемой уравнением (2.1), где, разумеется, параметры P_e и M относятся к молекулам газа, имеющего темпе-

[1] По-видимому, авторы имеют в виду долю общего количества молекул газа, которые не претерпевают столкновений на длине пути *d*. — *Прим. перев.*

Таблица 2.1. Характеристики остаточного воздуха при температуре 25 °С в вакууме, обычно создаваемом при осаждении пленок [2]

Давление, Па	Средняя длина свободного пробега между соударениями, см	Частота столкновений между молекулами, $с^{-1}$	Количество молекул, соударяющихся с поверхностью в ед. вр., $см^{-2} \cdot с^{-1}$	Количество мономолекулярных слоев, осаждающихся в течение 1 с[1)]
1,33	0,5	$9 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^{18}$	4400
$1,33 \cdot 10^{-2}$	51	900	$3,8 \cdot 10^{16}$	44
$1,38 \cdot 10^{-3}$	510	90	$3,8 \cdot 10^{15}$	4,4
$1,33 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^4$	0,9	$3,8 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
$1,33 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{11}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$

[1)] Предполагается, что коэффициент конденсации равен единице.

ратуру T. Как показывает анализ представленных в табл. 2.1 данных по кинетическим свойствам остаточного воздуха, во избежание значительного загрязнения пленок их осаждение при средней скорости роста от 0,1 до 1 нм/с необходимо проводить при давлении, меньшем 10^{-3} Па. Однако при повышенных температурах коэффициент прилипания атомов остаточного газа резко уменьшается, благодаря чему уже при давлении $\sim 10^{-4}$ Па возможно получение чистых пленок, за исключением случая осаждения легко окисляющихся веществ, когда необходим более высокий вакуум.

2.2.1.2 Частицы пара

Лишь ограниченное число веществ, к которым относятся S, Se, Te, Bi, Sb, P и As, при определенных температурах испаряется в виде многоатомных кластеров; при испарении остальных элементарных веществ, находящихся в твердой фазе (сублимация) или в жидком состоянии, образуются нейтральные атомы. Вследствие термической ионизации атомов пар может содержать незначительное количество заряженных частиц.

Испарение сплавов и соединений обычно сопровождается диссоциацией или ассоциацией либо обоими процессами одновременно. В том случае, когда летучесть компонентов сплавов и соединений значительно отличается, происходит термическое разложение. Если компоненты имеют одинаковую летучесть, их испарение протекает с близкой скоростью. Испарение соединений при различной летучести компонентов приводит к тому, что состав пара и конденсата отличается от состава источника. Различие в составе возрастает в том случае, когда пар состоит из атомов, имеющих разные коэффициенты конденсации. Как правило, при повышении температуры испарения и уменьшении

давления паров преобладающим становится процесс диссоциации. Например, вследствие диссоциации бинарных оксидов, испаряемых при высокой температуре, источник и конденсат имеют различный состав. Лишь небольшое число соединений, таких, как MgF_2, B_2O_3, CaF_2, SiO, GeO и SnO, при испарении не диссоциирует.

Компоненты сплавов испаряются независимо друг от друга, преимущественно в виде отдельных атомов, даже в том случае, когда чистый элемент испаряется в виде молекул. Применение закона Рауля для описания процесса испарения жидкого сплава дает следующее выражение для отношения количества атомов компонентов A и B в потоке пара:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{C_A}{C_B} \frac{p_A}{p_B} \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{1/2}. \tag{2.2}$$

Здесь C_A и C_B — атомные концентрации соответствующих компонентов сплава. Отличие в поведении реального жидкого сплава по сравнению с идеальным раствором учитывается путем введения в данное уравнение коэффициента активности.

2.2.1.3 Реактивное испарение

Создавая условия для химического взаимодействия содержащихся в паре частиц различных веществ либо в процессе их перемещения от источника к подложке, либо непосредственно на поверхности подложки, можно получать пленки различных сплавов и соединений. Протекание процесса реактивного испарения, безусловно, зависит от кинетических и термодинамических свойств определенной системы паров.

Эффективность процесса осаждения испаренных веществ значительно возрастает при повышении реакционной способности частиц пара. Одним из способов повышения реакционной способности является ионизация частиц пара посредством их бомбардировки быстрыми электронами, испускаемыми нагретым источником. Другой способ заключается в том, что ионы одного из взаимодействующих компонентов создают с помощью тлеющего разряда, через который проходят частицы других компонентов. Этот метод, называемый «активированным реактивным испарением», успешно применяется для получения пленок смеси оксидов индия и олова (ITO) и Cu_2S с очень хорошими оптическими и электрическими свойствами. Еще один метод повышения эффективности процесса осаждения состоит в получении атомарных форм стабильных двухатомных молекул, в том числе O_2 (для осуществления окисления), H_2 (при осаждении гидридов) и N_2 (при получении нитридов). К примеру, пленки гидрогенизированного аморфного кремния осаждают при испарении Si в присутствии атомарного водорода,

получаемого посредством пиролиза H_2 на раскаленной вольфрамовой нити [7].

2.2.1.4 Испарители

Температуру материала, предназначенного для испарения, можно повысить путем прямого или косвенного нагрева. Наиболее простым и общепринятым является метод резистивного нагрева нити или лодочки, на которые помещают испаряемый материал. Промышленность выпускает нити и лодочки [2, 3] разнообразных форм и размеров из ряда материалов, предназначенные для испарения широкого набора веществ и различных областей применения. Для нескольких стандартных испарителей распределение паров испаряемых веществ по направлениям хорошо известно и рассмотрено в учебниках.

При изотропном испарении из точечного испарителя скорость осаждения частиц на поверхность плоского приемника пропорциональна $\cos\theta/r^2$ („закон косинуса" Кнудсена). Здесь r — расстояние между приемником и испарителем, а θ — угол между направлением испарения и нормалью к поверхности приемника. При использовании испарителя малой площади скорость осаждения частиц на поверхность плоского приемника, параллельную поверхности испарения, пропорциональна $\cos^2\theta/r^2$.

Для испарения материалов с высоким давлением паров, в том числе полупроводников, обычно применяют точечные источники испарения и испарители прямоканального типа. На рис. 2.1 показаны три типа таких испарителей. Благодаря узкому выходному отверстию пары находятся внутри испарителя в однородном и равновесном состоянии. Испаритель, применяемый в нашей лаборатории для испарения CdS и аналогичных материалов, представляет собой кварцевый баллон с узким горлом. Отверстие для выхода паров снабжено молибденовой заслонкой конической формы, установленной в верхней части баллона. В баллон загружают спеченный порошок CdS и его нагрев осуществляют с помощью цилиндрического молибденового нагревателя, окруженного тепловым экраном из волокнистого диэлектрического материала и тантала. Другой вариант конструкции такого испарителя, используемого исследователями из университета шт. Делавэр (США) для управляемого испарения (CdZn)S, представляет собой два коаксиальных графитовых испарителя, окруженных цилиндрическим танталовым нагревателем резистивного типа. Необходимое соотношение между скоростями испарения CdS и ZnS при наличии одного нагревателя устанавливается путем подбора физических параметров коаксиальных испарителей.

Метод осаждения пленок с использованием нескольких ис-

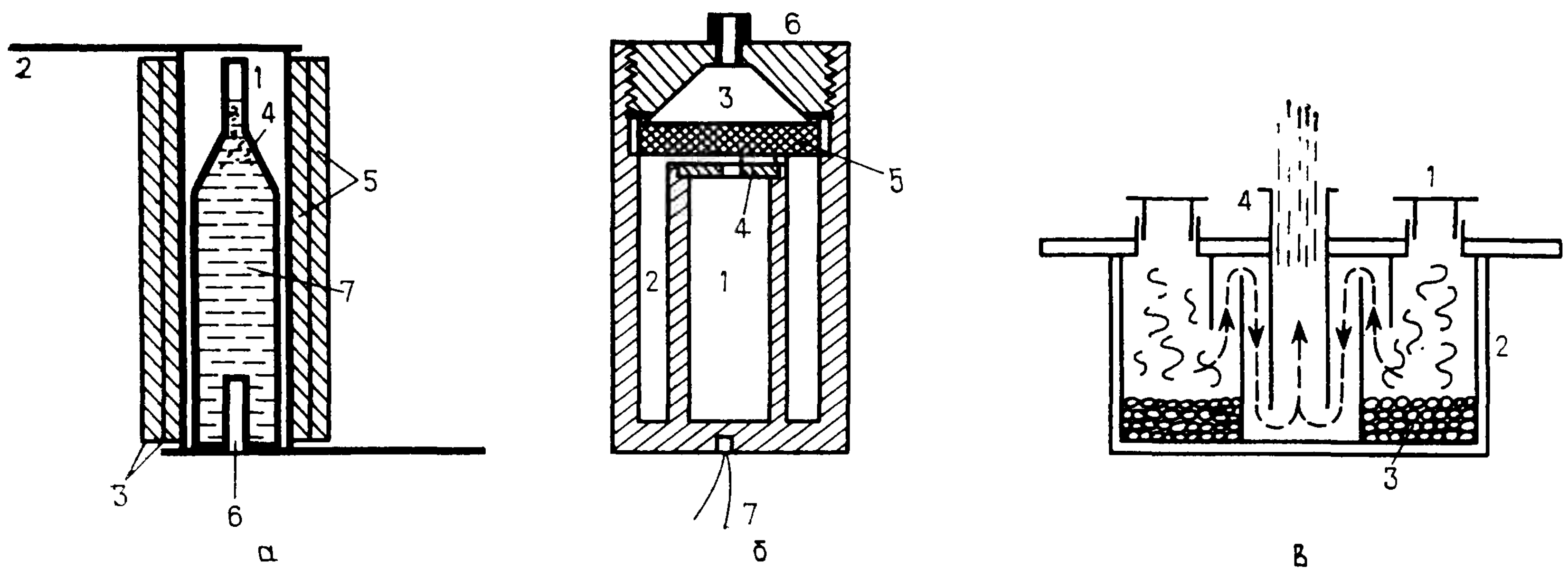


Рис. 2.1. Схемы устройства различных испарителей;

а) испарение CdS: *1* — кварцевый тигель, *2* — модибденовый нагреватель; *3* — танталовый тепловой экран, *4* — кварцевая вата, *5* — теплоизолирующий волокнистый материал на основе Al_2O_3, *6* — термопара, *7* — порошок CdS;
б) испарение сплава $Zn_xCd_{x-1}S$: *1* — объем, заполняемый CdS, *2* — объем заполняемый ZnS; *3* — камера для смешения испаряемых веществ, *4* — выходное отверстие для CdS регулируемого размера, *5* — фильтр, *6* — крышка с выходным отверстием, *7* — термопара;
в) испарение SiO: *1* — заслонка, *2* — молибденовый контейнер; *3* — порошок; *4* — канал для испаряемого вещества.

парителей имеет важное значение для технологии изготовления многослойных структур, а также для получения сплавов и полупроводников заданного состава. Посредством изменения температуры подложки можно регулировать давление паров компонентов, а также, что не менее важно, воздействовать на относительные коэффициенты прилипания и термодинамически равновесное состояние различных составляющих пара. Благодаря этому метод осаждения с использованием нескольких испарителей при соответствующем температурном контроле идеально подходит для выращивания пленок многокомпонентных полупроводников определенного состава и широко применяется для получения пленок соединений IV—VI, II—VI и III—V групп периодической системы элементов.

В табл. 2.2 указаны некоторые особенности и параметры процесса испарения, а также рекомендуемые испарители для материалов, которые могут быть использованы в солнечных элементах.

2.2.1.5 Вакуумное оборудование

Для осуществления вакуумного испарения необходима система с определенным уровнем вакуума, снабженная аппаратурой для анализа остаточных газов. Вакуумные системы на основе диффузионного насоса и вспомогательного форвакуумного насоса, обеспечивающие давление $10^{-4}...10^{-6}$ Па, по-прежнему наиболее часто используются в технологических комплексах для создания тонких пленок в основном благодаря небольшой стоимости, простоте и высокой скорости откачки. При использовании в диффузионном насосе специальных масел (например, полифенилового эфира), криогенного отражателя и

Таблица 2.2. Материалы, применяемые в тонкопленочных солнечных элементах, параметры процесса их испарения и рекомендуемые испарители

Испаряемый материал	Плотность, г/см³	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Температура, °С: давление паров $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ Па	Температура, °С: давление паров 1,33 Па	Материал лодочки или метод испарения	Примечания[1]
Ag	10,5	2212	960,8	832	1027	Mo, Ta	
Al	2,7	2467	660,2	972	1217	Графит	
Au	19,3	2966	1063	1132	1397	W Mo	
Cr	7,2	2482	1890	1157	1397	W	
Cu	8,9	2595	1083	1027	1257	Mo, Ta	
Fe	7,9	3000	1535	1227	1477	W	
Ge	5,3	2830	937,4	1137	1397	Mo, Ta, W	
Mo	10,2	5560	2610	2027	2527	Испарение тонких проволок	
Ni	8,9	2732	1453	1262	1527	Al_2O_3	
Pb	11,3	1744	327,5	547	715	W, Mo	
Pd	12,0	2927	1552	1197	1467	Al_2O_3	
Pt	21,5	3827	1769	1747	2097	W	
Si	2,2	2355	1410	1337	1639	BeO, C, испарение электронным лучом	$T_п = 550$ °С, $r_{ос} = 20$ мкм/мин
Ta	16,6	5425	2996	2587	3057	Испарение тонких проволок, испарение электронным лучом	
Ti	4,5	3260	1675	1442	1737	W, графит	
W	19,3	5927	3410	2757	3227	Испарение тонких проволок, испарение электронным лучом	

[1] $T_п$ — температура подложки, $T_и$ — температура испарителя, $r_{ос}$ — скорость осаждения.

Продолжение

Испаряемый материал	Плотность, г/см³	Температура кипения, °C	Температура плавления, °C	Температура, °C: давление паров 1,33·10⁻² Па	Температура, °C: давление паров 1,33 Па	Материал лодочки или метод испарения	Примечания[1])
CdS	4,8	Сублимируется	1750 при давлении 10 МПа	920	—	Графит, кварц	$T_п$ = 200 ... 250 °C, $T_и$ = 900 ... 1050 °C, r_{oc} = 1 ... 2 мкм/мин, Состав пара — Cd, S
CdSe	5,8	—	>1350	—	—	Два испарителя (Mo, Ta), (Ta, Mo)	$T_п$ > 500 °C
CdTe	6,2	—	1040	—	—	Два испарителя (Ta, Mo), Mo	$T_п \geqslant$ 250 °C
Cu_2O	6,0	—	1235	600	—	Испарение электронным лучом	
Cu_2S	—	—	1100	—	—	—	
Cu_2Se	6,75	—	1113	—	—	Два испарителя Mo	$T_п$ = 160 °C
GaAs	5,3	—	1238	—	—	Два испарителя, дискретное испарение	
In_2O_3	7,2	—	—	200	—	BeO	В присутствии O_2 $T_п$ = 420 °C, r_{oc} = 0,08 нм/с
InP	4,8	—	1070	730	—	Ta, W	Два испарителя $T_п \approx$ 225 °C
MgF_2	3,2	2239	1266	1540	—	W, Mo, C	
Nb_2O_5	7,5	—	1460	—	—	—	
Si_3N_4	3,44	—	1900	—	—	—	
SiO	2,1	1880	1702	600	—	W, Ta	

1) $T_п$ — температура подложки, $T_и$ — температура испарителя, r_{oc} — скорость осаждения.

Продолжение

Испаряемый материал	Плотность, г/см³	Температура кипения, °C	Температура плавления, °C	Температура, °C: давление паров $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ Па	давление паров 1,33 Па	Материал лодочки или метод испарения	Примечание[1])
SiO_2	2,7	2230	1610	850	—	—	Разлагается
SnO_x	0,45	—	1080 (разлагается)	—	—	W	
Ta_2O_5	8,7	—	1800	1920	—	Ta, W	
TiO_2	4,3	2500—3000	~1830	1000	—	Ta, W, нить	
ZnO	5,6	—	1975	—	—	W, Mo	
Zn_3P_2	4,55	1100	>420	—	—	—	$T_п \geqslant 220$ °C, $T_и \approx 750$ °C
ZnS	4,1	Сублимируется	1850	300	—	Ta, Mo, C	
$CuInS_2$	—	—	—	—	—	Mo, W, дискретное испарение	
$CuInSe_2$	—	—	—	—	—	Mo, W	Три испарителя; для двух испарителей: $T_п = 225$ °C, $T_и \sim 1150$ °C, ($CuInSe_2$) ~200 ... 450 °C, (Se) $r_{oc} \sim 0{,}5$ нм/с
$Zn_xCd_{1-x}S$	—	—	—	—	—	Графит, кварц	Двойная камера, один испаритель: $T_п = 200$ .. 250 °C, $T_и = 900$ ... 1050 °C, $r_{oc} = 1$ ... 2 мкм/мин

1) $T_п$ — температура подложки, $T_и$ — температура испарителя, r_{oc} — скорость осаждения.

при выполнении вакуумного оборудования только из металла легко достигается сверхвысокий вакуvм с давлением в диапазоне $10^{-6}...10^{-8}$ Па. Другая стандартная сверхвысоковакуумная система основана на применении ионно-распылительного насоса в сочетании с сорбционным и вспомогательным титановым сублимационным насосами. Криогенные насосы на жидком гелии, работающие по принципу замкнутого цикла, относятся к новым эффективным, но более дорогостоящим системам сверхвысокого вакуума. Следует отметить, что любая вакуумная система имеет индивидуальные особенности, связанные с характеристиками процесса откачки, уровнем вакуума и составом остаточных газов. При этом особенности каждой системы по-своему влияют на процесс конденсации тонких пленок (см. [2]).

Помимо испарителя вакуумная система должна быть снабжена многочисленными дополнительными устройствами. К ним относятся: заслонки, держатели подложек, планетарная система (для равномерного осаждения пленок большой площади), системы регулирования и контроля скорости осаждения и толщины пленок. Дополнительное оборудование должно изготовляться из материалов, совместимых со сверхвысоковакуумной технологией, с учетом их способности к газоотделению и химическому взаимодействию с испаряемыми веществами. Контроль и управление скоростью осаждения пленок обычно осуществляются при помощи кристаллического кварцевого резонатора, ионизационного датчика или соответствующего масс-спектрометра. Толщину пленки определяют путем интегрирования показаний датчика скорости осаждения и другими методами, например применяя оптический датчик (при осаждении неметаллических пленок). В идеальном случае систему вакуумного осаждения следует оснастить аппаратурой для анализа структуры и состава пленок (см. раздел 2.2.2.2). Ввиду того что вспомогательное оборудование играет важную роль в получении пленок с требуемыми свойствами, необходимо детальное знание этого оборудования. Мы настоятельно рекомендуем читателям обращаться к работам [1—4], где данные вопросы рассмотрены более подробно.

2.2.2 Эпитаксиальное осаждение

В силу ряда характерных особенностей процесса осаждения (таких, как очень сильное пересыщение паров, специфика кинетики конденсации, резкое изменение скорости испаряемых атомов при переходе в адсорбированное состояние) тонкие пленки по своей основе являются термодинамически неравновесными структурами. Вследствие этого они неизбежно имеют мелкозернистую структуру и содержат большое количество «замороженных» структурных дефектов. Для изготовления солнечных

элементов требуются монокристаллические пленки и в крайнем случае пленки, содержащие крупные ориентированные зерна или мозаичные монокристаллы. Что касается мелкозернистых пленок, то необходимо разработать способы пассивации границ зерен для устранения их воздействия на процессы рекомбинации носителей заряда.

При разумном выборе параметров процесса осаждения с учетом свойств конкретных материалов тонкой пленки и подложки легко получить пленки с крупными (~ 1 мкм) ориентированными зернами. При использовании соответствующей монокристаллической подложки происходит эпитаксиальный рост мозаичных кристаллов размером в пределах нескольких десятков микрометров с малоугловыми границами между блоками мозаики. Вакуумное осаждение в наибольшей степени подходит для получения эпитаксиальных пленок, однако из-за необходимости разработки дешевых высокоэффективных солнечных элементов большой площади объем исследований эпитаксиальных пленок для солнечных элементов в настоящее время ограничен изучением фундаментальных вопросов и получением пленок для солнечных элементов специального назначения, например для работы при концентрированном излучении и в каскадных системах. Некоторые из применяемых методов вакуумного осаждения рассмотрены в следующих разделах.

2.2.2.1 Эпитаксиальное осаждение методом «горячих стенок» [1)]

При использовании этого метода [8] пары, получаемые с помощью одного или двух кольцевых испарителей, переносятся в объеме, ограниченном нагретой цилиндрической оболочкой, которая имеет более высокую температуру, чем подложка. В результате на подложку осаждается гомогенизированная многокомпонентная смесь паров, находящаяся в равновесном состоянии. Этот метод применяется для получения высококачественных эпитаксиальных пленок ряда соединений элементов IV—VI и II—VI групп периодической системы.

2.2.2.2 Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевой эпитаксией называется метод выращивания эпитаксиальной пленки на монокристаллической подложке посредством конденсации одного или нескольких направленных пучков атомов (а в определенных случаях — и молекул), испаряемых из источника с узким отверстием для выхода

[1)] Данный метод позволяет (благодаря отражению паров вещества от нагретых стенок) создать повышенное давление в рабочем объеме, поэтому для обозначения этого метода нанесения пленок во многих работах применяется термин «испарение в квазизамкнутом объеме».— *Прим. ред.*

паров в сверхвысоковакуумной системе. Пучок паров низкой плотности получают с помощью точечного испарителя, внутри которого пары находятся под высоким давлением. Молекулярно-лучевая эпитаксия относится к низкоскоростным методам осаждения, однако важное достоинство этого метода состоит в том, что он позволяет осуществлять весь комплекс исследований, требующих условий сверхвысокого вакуума, и получать информацию о структуре, топографии, элементном составе, распределении элементов и о химическом состоянии поверхности пленки в процессе ее роста. Установка для молекулярно-лучевой эпитаксии может содержать масс-спектрометр с квадрупольным фильтром масс для анализа состава паровой фазы, ионный источник, масс-спектрометр для исследования вторичных ионов, сканирующий оже-микроанализатор, а также аппаратуру для изучения пленок методами электронной спектроскопии для химического анализа, дифракции медленных и быстрых электронов. Поддерживая скорость осаждения на низком уровне ($<0{,}1$ нм/с) и используя сверхчистые подложки, можно выращивать эпитаксиальные пленки с высокой степенью совершенства структуры при относительно низкой температуре подложки. При осаждении многокомпонентных соединений возможны в буквальном смысле послойный контроль и управление процессами конденсации и химического взаимодействия различных адсорбированных атомов.

Очень низкие скорости осаждения при молекулярно-лучевой эпитаксии позволяют получать многослойные структуры на основе одного или нескольких материалов с заранее предусмотренной последовательностью слоев, имеющих толщину примерно от 1 нм до нескольких микрометров, благодаря чему возможно создание сверхрешеток, гетероструктур, гетеропереходов и структур с плавно изменяющимися составом или свойствами. Формирование структуры может быть завершено осаждением слоя материала с необходимыми свойствами, обеспечивающего пассивацию, защиту поверхности или изменение работы выхода. Помимо этого посредством использования соответствующих масок и заслонок или путем «вычерчивания» заданного рисунка с помощью сфокусированного узкого (диаметром ~ 10 мкм и менее) пучка пара можно получать пленки с объемным рельефом.

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии, требующий применения сложного дорогостоящего оборудования, в основном используется для проведения фундаментальных исследований процесса эпитаксиального осаждения и в некоторых областях микроэлектроники. Несомненно, представляет интерес идея использования сфокусированных пучков пара, процесс конденсации которых можно регулировать, для изучения многопереходных солнечных элементов новой структуры или нового типа.

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии и его упрощенные модификации широко применяются для осаждения соединений элементов II—VI и III—V групп, в частности трехкомпонентных соединений на основе GaAs (например, $Al_{1-x}Ga_xAs$, $In_{1-x}Ga_xAs$ и $GaSb_{1-y}As_y$) и гетероструктур, в состав которых входят четырехкомпонентные соединения ($Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ — InP). С помощью молекулярно-лучевой эпитаксии получают солнечные элементы со структурой $Ga_{1-x}Al_xAs$ — GaAs. Этот метод и области его применения рассмотрены Эсаки и Чангом [9] и Артуром [10].

2.2.2.3 Графоэпитаксия

Пленки, осаждаемые из паровой фазы на аморфные подложки, обычно имеют поликристаллическую структуру. При соответствующих условиях осаждения могут быть получены частично текстурированные пленки, т. е. пленки с предпочтительной ориентацией зерен. Недавно Смитом и др. [11, 12] было установлено, что при создании на аморфных подложках (в данном случае из SiO_2) поверхностного рельефа в виде регулярно расположенных штрихов с определенным периодом и профилем в осажденных текстурированных пленках (рассматривались пленки Si), которые повторяют рельеф подложки, в результате рекристаллизации под действием лазерного излучения (6 Вт) зерна приобретают преимущественную ориентацию. При этом направление выделенной оси текстуры совпадает с направлением штрихов. Согласно результатам, полученным исследовательской группой лаборатории им. Линкольна, расстояние между штрихами не должно быть больше характерного размера зерен осаждаемой пленки. При создании методом фотолитографии на подложке из SiO_2, покрытой слоем хрома, микрорельефа с периодом 3,8 мкм и профилем квадратной формы у пленок кремния толщиной 500 нм, получаемых методом химического осаждения из паровой фазы, кристаллографическая плоскость (100) параллельна подложке, а направления $\langle 001 \rangle$ параллельны направлению штрихов. Для создания пленки с плоскостью текстуры (111) потребовалась бы подложка со сложным для изготовления рельефом пилообразной формы. Метод графоэпитаксии пока представляет лишь академический интерес, и вопрос о направлениях его практического применения остается открытым, тем не менее он привлекает внимание возможностью получения для солнечных элементов кристаллических пленок большой площади путем осаждения паров кремния на аморфные подложки из углерода и других электропроводящих материалов с поверхностным рельефом, создаваемым методом рентгеновской литографии.

2.2.3 Методы ионного распыления[1)]

Для получения паровой фазы можно использовать химически инертные ионы достаточно высокой энергии, которые способны выбивать частицы вещества при бомбардировке поверхности мишени (катода). Этот процесс, называемый ионным распылением, происходит в результате передачи импульса налетающих ионов частицам поверхности мишени. Конденсируясь на подложке, выбитые частицы образуют пленку. Процесс ионного распыления имеет ряд характерных особенностей, важных с точки зрения тонкопленочной технологии. 1) Как правило, основная часть распыленных частиц представляет собой нейтральные атомы. Лишь небольшая их доля (<1 %) оказывается положительно или отрицательно заряженной. Среди выбиваемых частиц содержится также некоторое количество молекулярных или многоатомных кластеров, зависящее от параметров процесса распыления и материала мишени. 2) Коэффициент распыления, определяемый как число атомов, выбитых из мишени одним падающим ионом, возрастает при увеличении энергии и массы ионов. Типичные зависимости коэффициента распыления от энергии ионов Cu, Ni и Mo представлены на рис. 2.2. В большинстве случаев при энергии ионов, превышающей несколько тысяч электронвольт, коэффициент распыления увеличивается очень медленно с ростом энергии ионов. 3) Коэффициент распыления зависит от угла падения ионов (см. рис. 2.2) и изменяется пропорционально $(\cos\theta)^{-1}$, где θ — угол между нормалью к поверхности мишени и направлением движения ионов. Как видно из рис. 2.2, на котором представлены скорости ионного травления различных материалов, наблюдаются отклонения от этой зависимости. 4) В поведении коэффициента распыления существуют также изменения периодического характера, совпадающие с периодичностью свойств элементов в таблице Менделеева. Однако коэффициенты распыления различных элементов ионами Ar^+ с энергией 1 кэВ отличаются друг от друга не более чем в 5 раз. 5) Коэффициент распыления монокристаллических мишеней возрастает при уменьшении глубины проникновения ионов в кристалл в направлении распространения ионного пучка. 6) Распределение выбиваемых частиц по энергиям подчиняется закону Максвелла и простирается далеко в область высоких энергий. При увеличении энергии бомбардирующих ионов энергия частиц, соответствующая максимуму распределения, изменяется незначительно, и ее величина в среднем на порядок выше энер-

---

[1)] Рассмотренные в данном разделе методы осаждения пленок ранее было принято объединять названием «катодное распыление».— *Прим. перев.*

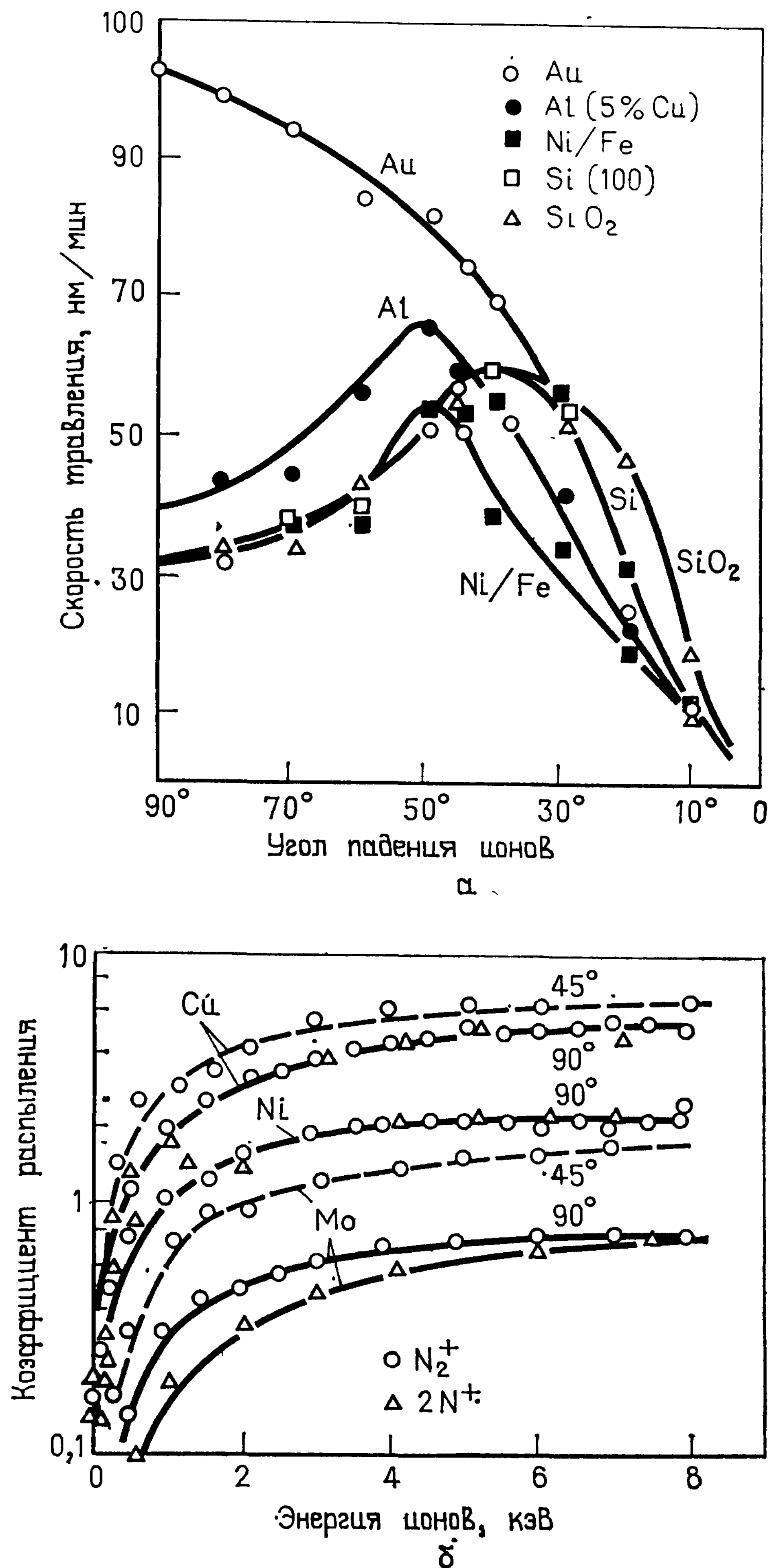


Рис. 2.2. Зависимости скорости ионного травления различных материалов от угла падения ионов (*а*) и зависимости коэффициента распыления материалов от энергии ионов двух видов, имеющих разный угол падения (*б*).

гии термически испаряемых атомов при одинаковых плотностях потоков атомов.

В процессе ионного распыления легко осуществлять точное регулирование скорости осаждения пленки, так как количество выбиваемых частиц пропорционально числу падающих ионов. Однако, поскольку коэффициенты распыления малы и ионные токи ограничены, скорость осаждения при ионном распылении всегда на один или два порядка величины ниже, чем при термическом испарении, проводимом в обычных условиях. Ионные токи большой плотности (~100 мА/см²) и соответственно высокие скорости осаждения (~10 нм/с) могут быть получены только в специальных системах ионного распыления, таких, как магнетронные системы. Заметим, что процесс ионного распыления является низкоэффективным с энергетической точки зрения, поскольку основная часть потребляемой энергии превращается в тепло, что приводит к снижению скорости осаждения пленки. Если физико-химические свойства поверхности мишени из многокомпонентного материала (сплава, соединения или смеси веществ) не изменяются вследствие термодиффузии, химического взаимодействия или обратного распыления, процесс ионного распыления обеспечивает возможность послойного удаления атомов с поверхности мишени и, следовательно, получения

Таблица 2.3. Скорость распыления различных материалов ионами аргона с энергией 500 эВ при плотности тока 1 мА/см²

Материал мишени	Скорость распыления, нм/мин	Материал мишени	Скорость распыления, нм/мин	Материал мишени	Скорость распыления, нм/мин
Ag	200	Nb	39	W	34
Al	63	Ni	56	CdS	210
Au	150	Pb	270	GaAs	150
C	4	Pd	110	GaP	140
Cr	54	Pt	78	InSb	140
Cu	87	Si	32	PbTe	340
Fe	50	Sn	150	SiC	32
Ge	92	Ta	38	SiO_2	40
Mo	47	Ti	34		

однородной пленки, состав которой не отличается от состава мишени. При использовании нескольких мишеней из различных материалов состав пленки будет определяться соотношением площадей и коэффициентов распыления мишеней. Перестройка поверхности и вторичное распыление ионов оказываются значительными, когда материал мишени имеет низкую температуру плавления и высокий коэффициент распыления, поэтому в таких случаях состав пленки может существенно отличаться от состава мишени. И наконец, высокая энергия выбиваемых частиц и сопутствующая бомбардировка осаждаемой пленки (которая действует как анод) электронами и отрицательными ионами оказывают значительное влияние на процессы образования зародышей и роста пленки и, в частности, обусловливают высокую адгезию пленок. Скорости распыления различных материалов приведены в табл. 2.3.

Процессы ионного распыления, несмотря на их большую энергоемкость, обеспечивают получение наиболее прочных пленок многокомпонентных материалов любого вида. В течение ряда лет было разработано большое количество вариантов систем ионного распыления, которые отличаются конфигурацией катода, а также способами генерации и переноса ионов. Методы ионного распыления, их характеристики и свойства получаемых пленок подробно обсуждаются в различных книгах и обзорах [1—4]. Рассматриваемые ниже методы представляют особый интерес, поскольку с их помощью можно получать материалы для тонкопленочных солнечных элементов.

2.2.3.1 Ионное распыление в тлеющем разряде

Наиболее простой способ генерации ионов связан с созданием нормального тлеющего разряда при остаточном давлении распыляющего газа (обычно аргона), приблизительно равном

1 Па, и постоянном напряжении от 1 до 3 кВ между катодом (мишенью) и анодом (на котором установлена подложка), удаленными друг от друга на расстояние около 5 см. Толщина d катодного темного пространства (на котором падает основная часть приложенного напряжения) обратно пропорциональна давлению газа p (закон Пашена). В качестве распыляющего газа чаще всего применяют Ar, для которого произведение $pd=40$ Па·см. Поскольку более интенсивная генерация ионов при повышении давления газа сопровождается усилением рассеяния распыленных частиц в результате соударений с атомами газа, существует интервал оптимальных давлений 3,3...10,0 Па, обеспечивающих эффективное осаждение пленок. Из-за столкновений с атомами газа распыленные частицы, достигающие подложки, имеют неопределенный угол падения и большой разброс по энергиям. Вследствие диффузионного механизма переноса распыленных частиц их осаждение происходит не только на тех участках подложки, которые расположены непосредственно против катода. Анализ пространственного распределения распыленных частиц показывает, что при оптимальных условиях осаждения и при расстоянии между катодом и анодом, приблизительно вдвое превышающем толщину катодного темного пространства, однородная пленка образуется на поверхности, площадь которой, при грубой оценке, составляет примерно половину площади мишени.

Помимо наиболее популярной системы двух плоскопараллельных электродов в определенных случаях могут применяться проволочные, цилиндрические и вогнутые катоды. Кроме того, для одновременного или последовательного осаждения многокомпонентных или многослойных покрытий можно использовать несколько катодов.

Непрерывная бомбардировка осаждаемой пленки нейтральными атомами и отрицательно заряженными ионами аргона, а также атомами реакционноспособных газов, присутствующих в рабочей камере, и электронами приводит к тому, что пленка захватывает большое количество (в зависимости от условий осаждения — до нескольких процентов) атомов газа и примесей. Парциальное давление реакционноспособных газов можно значительно уменьшить при проведении геттерного распыления, когда благодаря геттерирующему действию распыляемого вещества очистка аргона производится до того, как он попадает в ту часть системы, где происходит осаждение пленки. Уменьшению содержания в пленках захваченных атомов газа способствует также понижение рабочего давления тлеющего разряда. Такие условия обеспечивает трехэлектродная система ионного распыления, в которой электроны, испускаемые термокатодом прямого накала и приобретающие дополнительную энергию под действием ускоряющего напряжения, поддержи-

вают тлеющий разряд при низких давлениях[1]. При наложении магнитного поля, увеличивающего длину пробега электронов при их движении по направлению к аноду, вероятность ионизации атомов аргона электронами повышается. Таким способом достигают высокой скорости осаждения пленки (~0,1... ...1,0 нм/с) при давлении, приблизительно равном 10^{-2} Па. Захваченные пленкой газы можно удалять, подавая на подложку отрицательный по отношению к аноду потенциал[2], в результате чего пленка в процессе осаждения будет непрерывно бомбардироваться ионами.

2.2.3.2 Магнетронное ионное распыление

Система магнетронного ионного распыления представляет собой устройство, в котором магнитное поле приложено перпендикулярно электрическому. В системе с плоским катодом магнитное поле, направленное параллельно его плоскости, препятствует выходу электронов из прикатодной области, что повышает эффективность ионизации газа и предотвращает бомбардировку осаждаемой пленки электронами. Постоянные магниты размещают за катодом различными способами, но таким образом, чтобы поверхность катода имела по крайней мере одну область, вблизи которой силовые линии магнитного поля были бы направлены параллельно поверхности. Плазма разряда существует только вблизи катода, внутри тороидальной магнитной ловушки, создаваемой магнитным полем, сосредоточенным в узком кольце. Возможность получения поля такой формы и соответствующих траекторий электронов зависит от геометрических параметров и схемы расположения магнитов.

Возмущения в плазме, вызываемые дрейфом электронов в направлении, перпендикулярном как вектору электрического поля **E**, так и вектору магнитной индукции **B**, можно устранить при использовании цилиндрического катода, когда дрейфовые токи оказываются замкнутыми. Этот принцип положен в основу цилиндрических магнетронных систем. В них применяют магнитные зеркала, отражающие электроны, или создают неоднородное магнитное поле. В соответствии с этим возможны самые разнообразные конфигурации цилиндрических магнетронных систем [4].

Магнетронное ионное распыление позволяет с высокой эффективностью (достигающей 60 %) использовать подводимую к катоду мощность для генерации токов высокой плотности

---

[1] Метод, известный под названием распыление в тлеющем разряде, поддерживаемом термоэлектронной эмиссией. — *Прим. перев.*

[2] Метод, называемый «распыление со смещением».— *Прим. перев.*

(примерно до 50 мА/см^2) при относительно низких напряжениях (~500...1000 В) и обеспечивает скорости осаждения пленок, которые по меньшей мере на порядок величины выше, чем в немагнетронных системах. При удельной мощности около 30 Вт/см^2 для пленок меди достигнута скорость осаждения 2,5 мкм/мин. Высокая скорость осаждения и отсутствие бомбардировки пленки плазмой и электронами дают основание рассматривать магнетронное ионное распыление как перспективный низкотемпературный метод осаждения пленок большой площади. Недавно продемонстрирована возможность применения этого метода для осаждения ряда материалов для солнечных элементов, в том числе оксида олова (обозначаемого иногда ТО) [13], смеси оксидов индия и олова (распространенное обозначение — ITO) [14], сульфида кадмия [15] и сульфида меди [15].

2.2.3.3 Высокочастотное ионное распыление

Ионное распыление можно проводить при низком давлении газа (~0,1 Па), усилив его ионизацию при возбуждении безэлектродного разряда внешним высокочастотным электромагнитным полем. Если материалом катода служит диэлектрик, то ионное распыление на постоянном токе неосуществимо вследствие накопления поверхностного положительного заряда (Ar^+). Однако при использовании переменного напряжения высокой частоты заряд на поверхности диэлектрика может периодически нейтрализоваться электронами плазмы, которые имеют значительно более высокую подвижность, чем положительные ионы. Наличие или отсутствие на поверхности катода положительного заряда, влияющего на процесс распыления, зависит от амплитуды и частоты переменного напряжения, а также от конфигурации катода. Обычно катод соединяют через согласующую схему с источником напряжения частотой 13,56 МГц (разрешенной для промышленного применения Федеральной комиссией связи США) и мощностью 1...2 кВт при амплитуде напряжения около 1 кВ. Высокочастотное распыление может проводиться в любой системе для ионного распыления в тлеющем разряде или магнетронного распыления. Метод высокочастотного ионного распыления незаменим для осаждения тонких полупроводниковых и диэлектрических пленок.

2.2.3.4 Ионно-лучевое распыление

При использовании ионного источника осаждение распыленного вещества можно осуществлять в условиях высокого вакуума при контролируемом давлении. Первый вариант проведения процесса осаждения с помощью пучка ионов связан

с прямым получением ионов необходимого материала и конденсацией их на поверхности в виде тонкой пленки. Во втором варианте ионный источник служит для получения ионов Ar^+, которые бомбардируют находящуюся в вакууме мишень, после чего распыленные частицы вещества осаждаются на подложке. В течение последнего десятилетия оба способа были значительно усовершенствованы, и теперь они являются общепринятыми, хотя и дорогостоящими методами, позволяющими использовать преимущества процесса ионного распыления и процесса осаждения пленок в условиях вакуума.

Для осаждения пленок обычно применяют источники ионов двух типов: дуоплазмотрон и источник, разработанный Кауфманом. В дуоплазмотроне ионы создаются в камере с тлеющим или дуговым разрядом и затем через отверстие истекают во вторую камеру со значительно более низким давлением ($\sim 10^{-2}...10^{-3}$ Па). В источнике Кауфмана конфигурации разрядной камеры и приложенного магнитного поля таковы, что электроны, испускаемые в результате термоэмиссии, движутся по протяженным спиральным траекториям к цилиндрическому аноду, охватывающему область разряда. Это обеспечивает высокую эффективность ионизации газа, а также однородность плазмы. Если между двумя сетками с точно совмещенными отверстиями создать разность потенциалов, то ионы, проходящие через отверстия сетки, будут ускоряться под действием этой разности потенциалов. С помощью магнитооптических устройств ионы собирают в параллельный пучок, объемный заряд которого можно нейтрализовать медленными электронами, испускаемыми нитью накала, расположенной с бомбардируемой стороны сеток. Источник Кауфмана позволяет получать полностью нейтрализованные пучки ионов аргона диаметром в пределах 25 см с плотностью тока, достигающей 50 мА/см^2, при ускоряющем напряжении 0,5...1кВ. Этот источник можно использовать как для травления поверхности (называемого ионным травлением), так и для осаждения распыленных проводящих и непроводящих материалов. Ионное травление применяется при изучении объемных свойств многослойных солнечных элементов. При изготовлении солнечных элементов со структурой полупроводник — диэлектрик — полупроводник с помощью ионного источника на кремний осаждают пленки ITO [16]. Как показано на рис. 2.2, скорость ионного травления (и, следовательно; осаждения пленок) зависит от вида материала и угла падения ионов на мишень.

2.2.3.5 Ионное осаждение

Ионным осаждением называют метод, основанный на термическом испарении вещества на подложку (катод) с ее одновременной бомбардировкой положительными ионами (напри-

мер, Ar^+), получаемыми в тлеющем разряде или с помощью ионного источника. Бомбардировка осаждаемой пленки приводит к ее уплотнению и повышению адгезии. Недостатками метода являются ионное травление растущей пленки и захват пленкой быстрых ионов газа. Более совершенный и более важный вариант метода ионного осаждения включает ионизацию паров с помощью ускоренных электронов, получаемых из термоэмиссионного источника, и осаждение на подложку ионов, которые при необходимости могут быть ускорены.

2.2.3.6 Реактивное ионное распыление

Благодаря высокой химической активности ионов и возбужденных атомов, которые легко создавать в плазме тлеющего разряда при постоянном токе или высокочастотном разряде, можно получать тонкие пленки карбидов, нитридов, оксидов, гидридов, сульфидов, арсенидов и фосфидов. С этой целью в плазму инертного газа вводят реакционноспособный газ. В зависимости от давления и химической активности взаимодействующих частиц, свойств подложки и температурных условий химическая реакция происходит на катоде, в плазме или у анода. Состав пленок, получаемых этим методом, зависит от особенностей кинетики плазмы и термодинамических параметров протекающих процессов. Среди основных приложений этого метода — получение оксидных пленок с регулируемым составом для солнечных элементов со структурой металл — диэлектрик — полупроводник и полупроводник — диэлектрик — полупроводник, а также для просветляющих покрытий. В настоящее время достаточно хорошо освоено применение реактивного распыления для плазменного или «сухого» травления (селективного и неселективного характера) целого ряда металлических и неметаллических поверхностей [4] путем введения в плазму соответствующих галогеноуглеродов, вступающих в реакцию с подложкой, в результате которой образуются галогениды с высоким давлением паров. Таким способом можно получать тонкие пленки с намеченным контактным рисунком при создании контактной сетки на поверхности солнечных элементов.

2.3 Методы химического осаждения

2.3.1 Пульверизация с последующим пиролизом

Пульверизация раствора с последующим пиролизом была впервые применена в 1910 г. для получения прозрачных оксидных пленок [17]. В 60-е годы Чемберлин и др. [18—20] использовали этот метод для осаждения пленок сульфидов и селени-

дов. При пиролизе распыленного раствора происходит термостимулированная реакция между кластерами атомов различных химически активных веществ, находящихся в жидкой или паровой фазе. Если считать, что осаждение тонкой пленки представляет собой процесс послойной конденсации атомов, молекул или ионов, то в зависимости от размеров получаемых кластеров пульверизацию с последующим пиролизом можно отнести либо к тонкопленочным, либо к толстопленочным методам осаждения.

Этот метод получил широкое развитие благодаря усилиям Чемберлина и др. [18—23] (ныне сотрудников Photon Power Inc.), Бьюба и др. [24—30] в Станфордском университете, Савелли и др. [31—34] в университете г. Монпелье, а также Чопра и др. [35—42] в Индийском технологическом институте, г. Дели. Недавно Чопра и др. [43] опубликовали обзор исследований в этой области. В следующих разделах особенности процесса пульверизации с последующим пиролизом будут рассмотрены более подробно.

2.3.1.1 Физические аспекты

Метод пульверизации с последующим пиролизом связан с распылением на нагретую подложку раствора (чаще всего водного), содержащего растворимые соли компонентов осаждаемого соединения. Капли распыленного раствора, достигнув поверхности горячей подложки, подвергаются пиролитическому разложению (эндотермический процесс), а продукт реакции образует на поверхности отдельные кристаллиты или группы кристаллитов. Летучие побочные продукты реакции и избыток растворителя выделяются в виде пара. К подложке подводится тепловая энергия, необходимая для термического разложения раствора, химического взаимодействия компонентов вещества и последующих процессов агломерации и рекристаллизации групп кристаллитов, завершающихся образованием сплошной пленки.

Блок-схема обычной установки для пиролиза распыленного раствора, применяемой в лаборатории авторов книги, представлена на рис. 2.3. Распыление химического раствора на мельчайшие капли осуществляется с помощью пульверизатора при использовании очищенного газа-носителя, который непосредственно участвует (как это происходит в случае осаждения пленок SnO_x), но может и не участвовать (например, при получении пленок CdS) в реакции пиролиза. Газ-носитель и распыляемый раствор, подаваемые в пульверизатор, имеют постоянные, заранее рассчитанные давления и скорости потоков. Температуру подложки поддерживают на определенном уровне при помощи устройства с обратной связью, которое регулирует

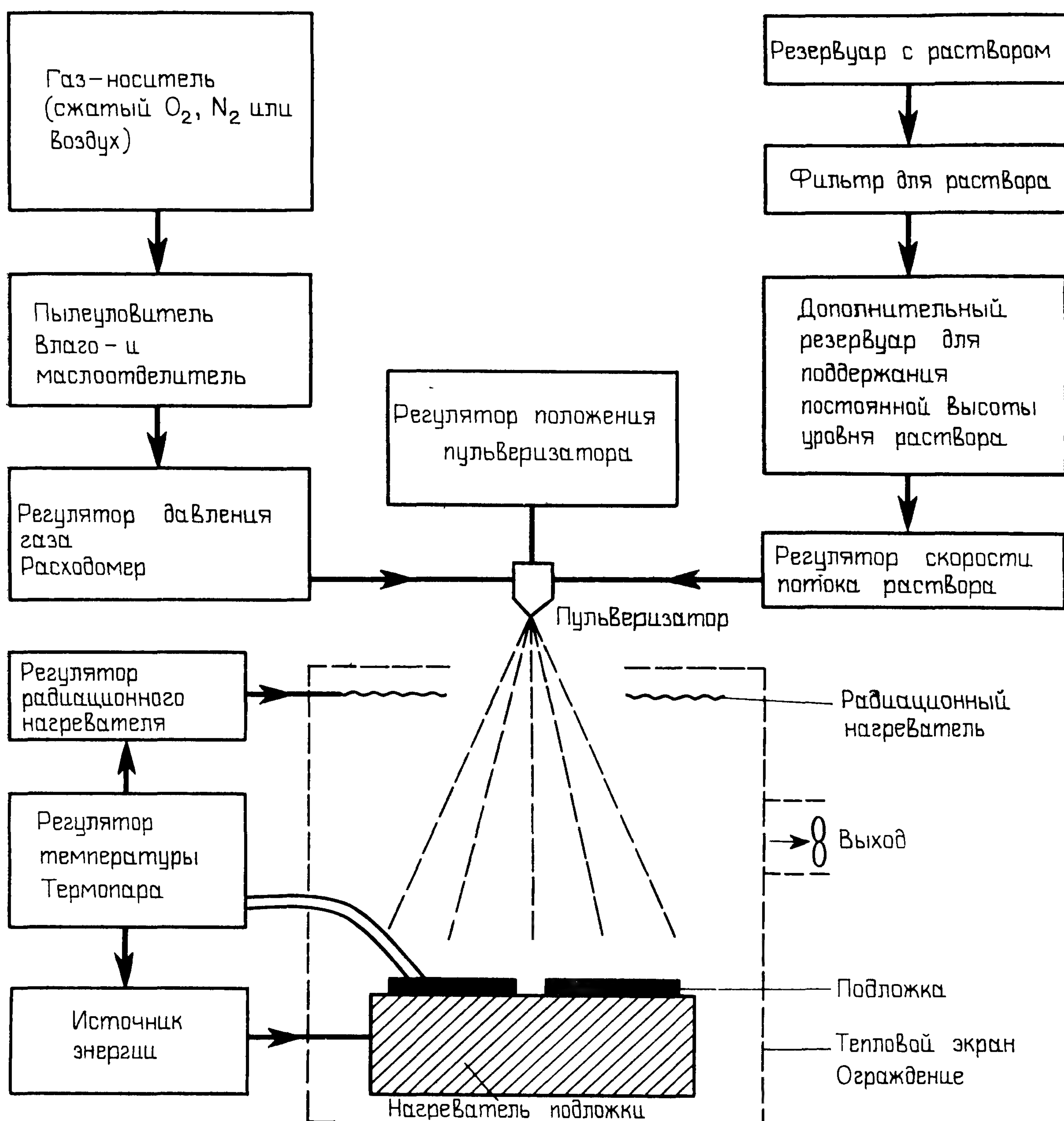


Рис. 2.3. Блок-схема установки, применяемой в лаборатории авторов для осаждения тонких пленок CdS методом пульверизации с последующим пиролизом.

подвод основного и дополнительного потоков тепловой энергии. Для получения однородного покрытия большой площади распылительную головку и подложку перемещают относительно друг друга с использованием механических или электромеханических приводных устройств.

Форма распыленной струи, распределение капель по размеру и скорость распыления в значительной степени зависят от конфигурации пульверизатора, в который поступают газ и жидкость. Разработаны разнообразные пульверизаторы для распыления растворов на неподвижную или перемещающуюся подложку. На рис. 2.4 схематически изображены некоторые типы пульверизаторов, а также поперечное сечение промышленно выпускаемого пульверизатора (Spraying Systems Co., США).

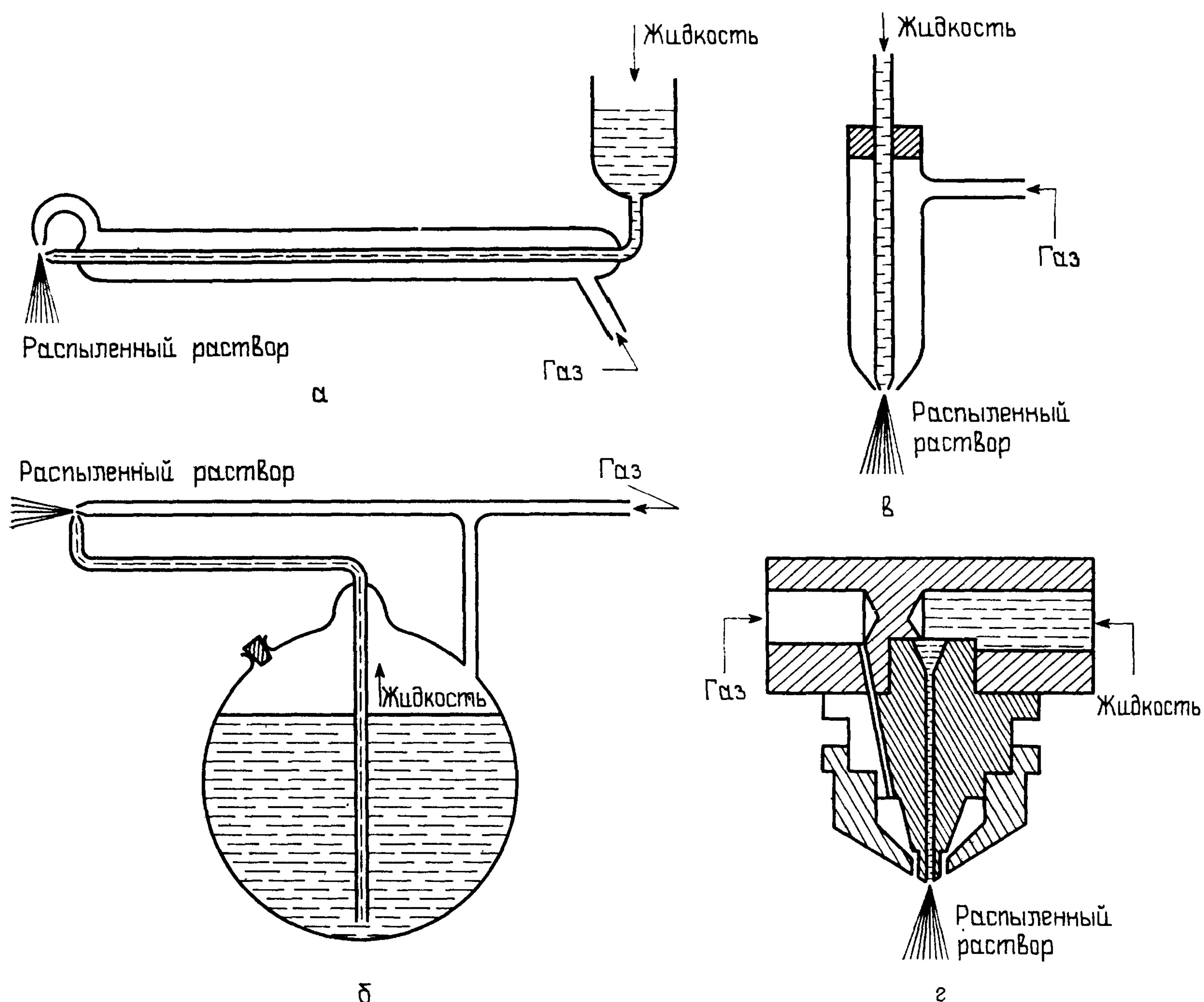


Рис. 2.4. Схемы обычно применяемых пульверизаторов (*а*, *б*, *в*) и поперечное сечение пульверизатора, выпускаемого Spraying System Co., США (*г*).

2.3.1.2 Кинетика роста пленок

Изучение аэродинамики распыленного вещества и процессов столкновения капель позволило Лэмпкину [44] установить взаимосвязь между динамическими характеристиками процесса распыления, кинетикой роста пленки и строением ее поверхности. В том случае, когда распыленные капли однородны по размеру и обладают примерно одинаковым импульсом, при осаждении CdS образуются пленки с гладкой поверхностью и высокими оптическими характеристиками. При наличии электрического поля поток распыленного раствора становится более направленным; кроме того, полагают, что повышение под действием поля скорости капель и интенсивности процесса соединения частиц на поверхности подложки оказывает существенное влияние на характер микроструктуры пленок.

Согласно данным Банерджи и др. [37, 39], при столкновении с поверхностью подложки капли жидкости принимают форму диска. Геометрические параметры диска зависят от величины импульса и объема капли, температуры подложки и соотношения между кинетической энергией частиц жидкости на поверх-

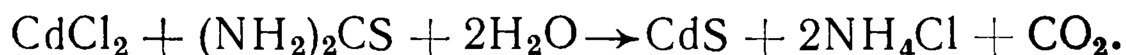
ности и энергией, затрачиваемой на тепловые процессы. Процесс осаждения включает следующие стадии: 1) расплющивание капли на подложке; 2) пиролитическую химическую реакцию между реагентами, образовавшимися в результате разложения; 3) испарение растворителя; 4) повторение этого процесса при поступлении на подложку новых капель. Образующаяся пленка обычно состоит из примыкающих друг к другу дисков. Кинетика роста и особенности микроструктуры пленок, получаемых при пульверизации с последующим пиролизом, зависят от подвижности частиц жидкости на поверхности подложки, а также от кинетики процессов объединения и срастания кластеров, состоящих из групп кристаллитов, имеющих форму диска. Этот метод выращивания пленок имеет следующие важные особенности. 1) Поскольку расплыляемая под давлением жидкость непрерывным потоком омывает беспорядочно растущие диски, образование в осаждаемой пленке микро- и макроскопических углублений и полостей исключено. Благодаря этому формируются сплошные пленки, которые даже при очень малой толщине (100 нм) не содержат микроскопических отверстий, если только температура подложки поддерживается на высоком уровне, достаточном для завершения пиролитической реакции. 2) Получаемые пленки могут иметь различную микроструктуру в зависимости от факторов процесса, среди которых наиболее существенными являются: конструкция распылительной головки, характер и скорость течения газа-носителя и жидкости, скорость, размеры и форма капель, природа материала подложки и ее температура, кинетические и термодинамические особенности реакции пиролиза, а также характер распределения температуры по поверхности подложки в процессе осаждения.

2.3.1.3 Химические аспекты

К химическим реактивам, используемым для пиролиза распыленного раствора, предъявляют следующие требования. 1) В результате термического разложения содержащихся в растворе реактивов должны образоваться частицы или комплексы, которые, участвуя в стимулированной нагревом химической реакции, образуют необходимый материал тонкой пленки. 2) Остальные компоненты реактивов, в том числе растворитель, должны испаряться при температуре осаждения. Для получения определенного тонкопленочного материала можно применять различные сочетания реактивов, удовлетворяющих данным требованиям. Однако при этом для получения сравнимых по качеству (по структурным характеристикам) пленок должны выбираться различные параметры процесса осаждения.

2.3.1.3а. Сульфиды и селениды. Для осаждения пленок CdS чаще всего используют разбавленный (от 0,001 *M* до 0,1 *M*)

водный раствор соли кадмия и соли сераорганического соединения [4, 39, 45, 46]. Обычно применяемые $CdCl_2$ и тиомочевина позволяют получать пленки CdS в соответствии с реакцией

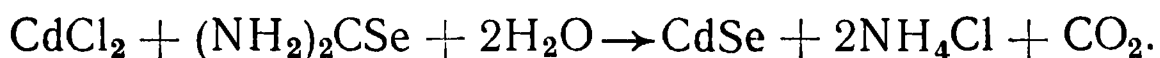


$$CdCl_2 + (NH_2)_2CS + 2H_2O \rightarrow CdS + 2NH_4Cl + CO_2.$$

Химические реакции аналогичного типа протекают и при использовании других солей кадмия, таких, как $Cd(NO_3)_2$, $CdSO_4$, $Cd(CH_3COO)_2$, $Cd(CHO_2)_2$ и $Cd(C_3H_5O_2)$. Тиомочевину можно заменить N,N-диметилтиомочевиной $N_2(CH_3)_2H_2CS$, аллилтиомочевиной $H_2NCSNHCH_2CH:CH_2$, тиоуксусной кислотой CH_3COSH или роданистым аммонием NH_4CNS.

Следует отметить, что продукты ряда промежуточных химических реакций являются довольно сложными соединениями. Для большинства полупроводниковых материалов реакции пиролиза изучены слабо и требуют более детального исследования, поскольку они влияют на качество и степень чистоты осаждаемых пленок.

При получении пленок селенидов вместо тиомочевины применяют селеномочевину или другое подходящее соединение селена, например *N*,*N*-диметилселеномочевину. Соответствующая реакция записывается в виде



$$CdCl_2 + (NH_2)_2CSe + 2H_2O \rightarrow CdSe + 2NH_4Cl + CO_2.$$

С помощью пиролитических реакций подобного типа осаждают также пленки сульфидов и селенидов ряда других металлов, таких, как Zn, Cu, In, Ag, Ga, Sb, Pb и Sn. Пленки теллуридов получить этим методом не удается, поскольку соли теллурорганических соединений крайне неустойчивы и их трудно синтезировать. Однако устойчивость этих соединений можно повысить путем введения определенных легирующих примесей, присутствие которых в пленках будет необходимо для создания солнечных элементов.

5.3.1.3b. Оксиды. При получении пленок оксидов металлов на нагретую подложку, находящуюся на воздухе, распыляют водные растворы солей соответствующих металлов. Широко применяют хлориды: $SnCl_4$ — для осаждения SnO_2 [38], $InCl_3$ — для In_2O_3 [47], $AlCl_3$ — для Al_2O_3 [48], $FeCl_3$ — для Fe_2O_3 [49], $CoCl_3$ — для Co_2O_3 [50], $ZnCl_2$ — для ZnO [51]. Помимо этого можно выращивать пленки нитратов, карбонатов, ацетатов и бромидов [43].

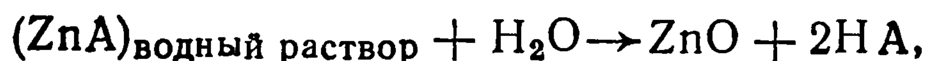
Обычно используемые водные растворы хлоридов с концентрацией от 0,07 *М* до 0,1 *М* обеспечивают получение пленок SnO_x с высокими оптическими характеристиками, однако применяются также растворы, концентрация которых достигает 2,85 *М* [52]. Оптимальная концентрация раствора зависит от того, какими оптическими и электрическими свойствами должна обладать пленка, от скорости осаждения и характера химиче-

ской реакции. Типичная реакция, в результате которой образуется пленка SnO_2, протекает следующим образом:



$$SnCl_4 + 2H_2O \rightarrow SnO_2 + 4HCl.$$

Выбор аниона соли металла зависит от теплового эффекта реакции. При получении пленок ZnO молярная теплота реакции



$$(ZnA)_{\text{водный раствор}} + H_2O \rightarrow ZnO + 2HA,$$

где символом A обозначен анион, составляет при комнатной температуре 125,5 кДж/моль для хлористого цинка, —0,42 кДж/моль для уксуснокислого цинка и —41,8 кДж/моль для азотнокислого цинка [43].

Кроме того, для получения оксидных пленок применяют металлоорганические соединения. Эти соединения имеют более высокую стоимость, однако они позволяют проводить осаждение при низкой температуре, что ослабляет взаимодействие пара и веществ, входящих в состав подложки и пленки. К металлоорганическим соединениям, в частности, относятся дибутилоловодиацетат $(C_4H_9)_2Sn(CH_3COO)_2$, используемый для осаждения SnO_2 [53], и ацетилацетонат индия $In(C_5H_2O_2)$, позволяющий получать In_2O_3 [54, 55]. Кейн и др. [56] для осаждения In_2O_3 применяли хелатное соединение индия, получаемое с использованием дипивалоилметана.

2.3.1.4 Характерные особенности процесса пульверизации с последующим пиролизом

2.3.1.4а. Скорость роста пленки. Химические свойства, поверхностный рельеф и температура подложки, химические свойства и концентрация распыляемого раствора и входящих в него компонентов, а также условия процесса пульверизации — все эти параметры оказывают значительное влияние на скорость роста пленки. При осаждении пленок SnO_x (TO) и In_xO_y, легированных Sn (ITO), их толщина возрастает с увеличением продолжительности пульверизации, т. е. с увеличением количества распыленного раствора по закону, близкому к линейному. Скорость роста оксидных пленок может достигать 100 нм/мин, а пленок сульфидов — 50 нм/мин. На рис. 2.5 показана зависимость скорости осаждения пленок CdS от температуры подложки при различных условиях процесса распыления.

2.3.1.4b. Влияние подложки. Процесс пиролиза распыленного раствора, вообще говоря, меняет поверхностные свойства подложки. Если участие материала подложки в пиролитических реакциях нежелательно, применяют подложки из инертных материалов, таких, как стекло, кварц, керамика, или подложки с соответствующим покрытием из оксидов, нитридов или кар-

бидов. Если на поверхности кремниевой подложки имеются оксидные слои определенного состава, то их можно частично удалить за счет травления, происходящего в процессе осаждения пленки [57]. Металлические подложки признаны непригодными для получения пленок с использованием данного метода осаждения [39].

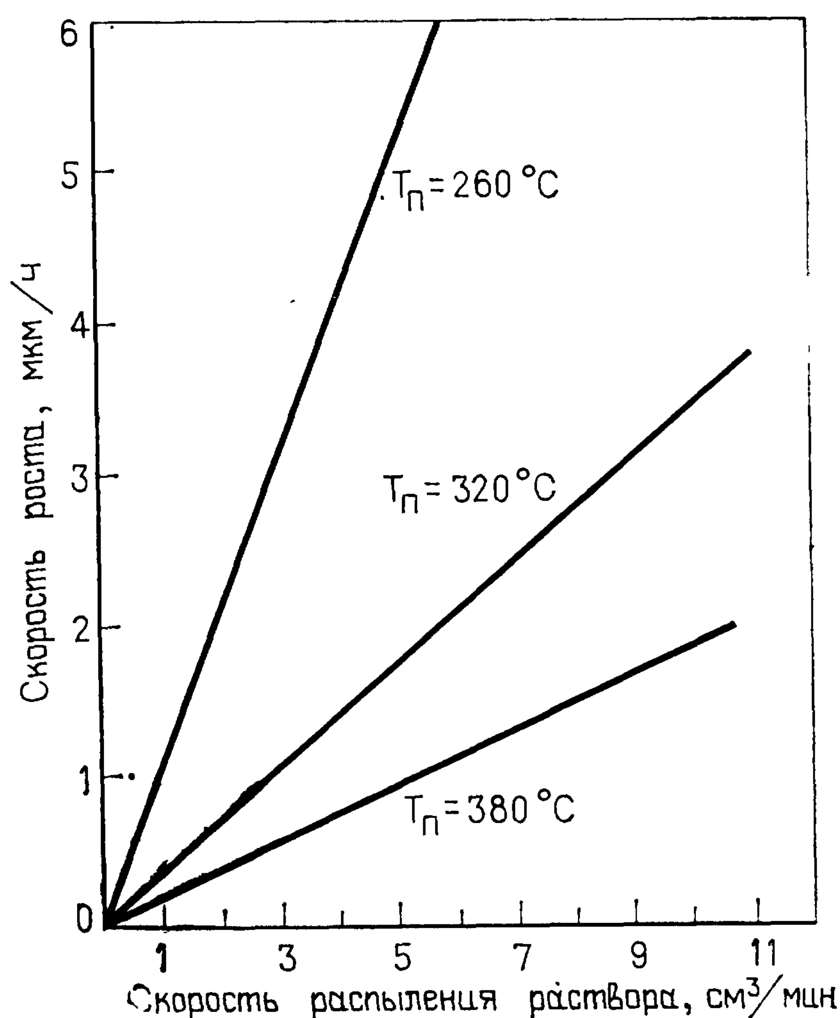


Рис. 2.5. Зависимости скорости роста пленки CdS, осаждаемой методом пульверизации с последующим пиролизом, от скорости распыления раствора и температуры подложки ($T_п$) [39].

Содержащиеся в химически инертных подложках подвижные ионы щелочных и редкоземельных металлов, в том числе Li^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Mg^{2+}, могут внедряться в пленку [47], причем их концентрация будет увеличиваться с повышением температуры подложки.

При пониженной температуре подложки обычно осаждаются тусклые пленки с поверхностью, диффузно рассеивающей излучение. При высоких температурах формируются более тонкие, но сплошные и механически прочные пленки с зеркально отражающей поверхностью. При повышенной температуре может происходить повторное испарение анионов, в результате чего образуются пленки с избыточным содержанием металла.

2.3.1.4с. Состав пленок. Состав пленки зависит от особенностей кинетики процесса распыления раствора и термодинамических характеристик процесса пиролиза. При определенных условиях осаждения можно получать пленки сульфидов и селенидов стехиометрического состава и оксидные пленки, имеющие состав, близкий к стехиометрическому. Состав пленок сульфидов слабо зависит от отношения концентраций, содержащихся в распыляемом растворе ионов серы и металла при изменении его в диапазоне от 1 : 1 до 1 : 5, однако величина этого отношения оказывает значительное влияние на микроструктуру пленок [26, 34, 58].

Если из-за недостаточно высокой температуры процесс пиролиза не завершается, то некоторые побочные продукты реакций и промежуточные соединения могут внедряться в пленку в качестве примесей. При использовании солей хлора в образующихся пленках часто обнаруживают [51] атомы остаточного

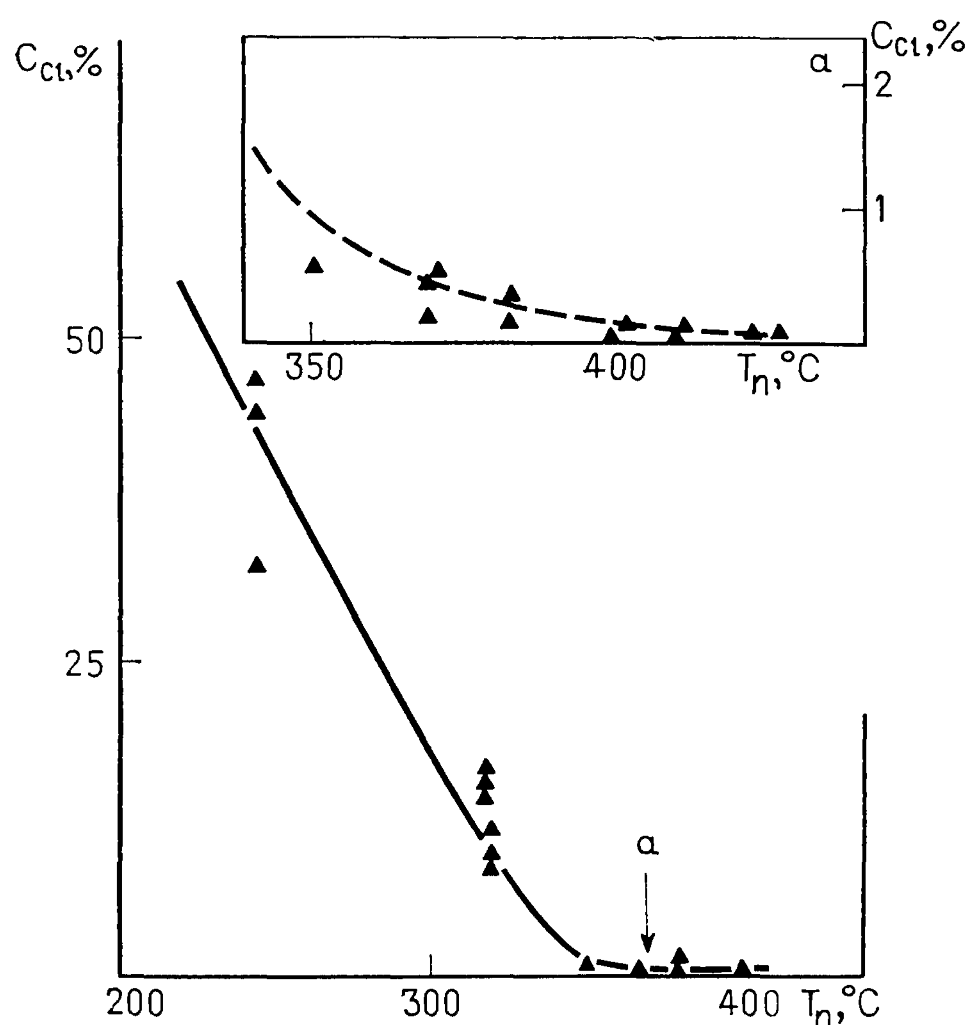
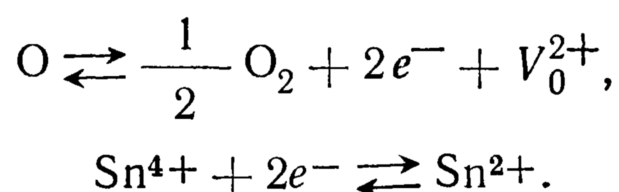


Рис. 2.6. Зависимость концентрации хлора C_{Cl} в пленках CdS, осаждаемых методом пульверизации с последующим пиролизом, от температуры подложки $T_п$ [34].

хлора. Как показано на рис. 2.6, концентрация хлора в пленках CdS уменьшается при повышении температуры подложки в процессе пиролиза. Существование этой закономерности приводит к тому, что вследствие охлаждения поверхности растущей пленки концентрация хлора на поверхности возрастает. Содержание хлора в пленках определяется также отношением концентраций солей хлора и серы в распыляемом растворе [34, 45].

Состав оксидных пленок зависит от несколько более сложных процессов [47, 59, 60]. Наличие в пленках SnO_x кислородных вакансий ($V_0{}^{2+}$) связано с превращением Sn^{4+} в Sn^{2+} в соответствии с реакциями



$$O \rightleftarrows \frac{1}{2} O_2 + 2e^- + V_0^{2+},$$

$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+}.$$

Степень отклонения состава пленки от стехиометрического определяется количеством кислородных вакансий, которое равно числу ионов Sn^{4+}, восстановленных до Sn^{2+}. Процесс восстановления регулируют путем изменения содержания воды и спирта в распыляемом растворе. Источником кислорода служит вода, в то время как спирт является восстановителем. Концентрация кислорода в пленке зависит также от скорости охлаждения осажденной пленки, в процессе которого происходит адсорбция кислорода.

2.3.1.5 Получение соединений, содержащих легирующие примеси, и сплавов

Для получения легированных пленок сульфидов и селенидов кадмия, цинка и свинца, а также их сплавов рядом исследователей [20, 28, 30, 36, 37, 39, 40] успешно применялся совместный пиролиз нескольких веществ. Для осуществления этого процесса подбирают определенные соли, а затем их общий рас-

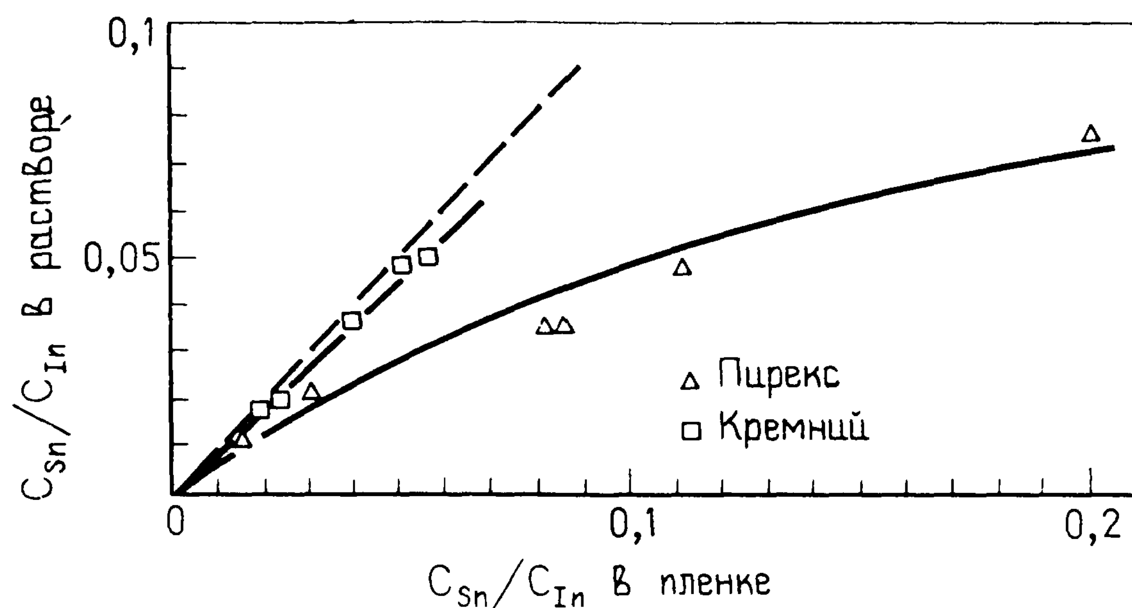


Рис. 2.7. Зависимости отношения концентраций атомов олова и индия C_{Sn}/C_{In} в пленках ITO от состава распыляемого раствора при использовании различных подложек [47].

твор распыляют с помощью одного пульверизатора или же для распыления раствора каждой соли используют отдельный пульверизатор. Для легирования пленок CdS индием и галлием Дишотлз и др. [61, 62] применяли различные газы-носители. Памплин и Фигелсон [63, 64] получили разнообразные трех-, четырех- и пятикомпонентные соединения олова (очень твердые материалы) и халькопириты.

Важно отметить, что между составом пленки и составом распыляемого раствора прямой связи не существует. Для любого соединения эту зависимость необходимо определить эмпирическим путем. При получении пленок $Cd_xZn_{1-x}S$ для каждого конкретного состава подбиралась соответствующая температура подложки [39], благодаря чему при всех возможных относительных концентрациях кадмия и цинка пленки имели такой же состав, как и распыляемый раствор. При отклонении температуры подложки от оптимальной образуются пленки, обогащенные цинком или кадмием. При осаждении пленок других соединений, например оксида олова SnO_x, легированного фтором, когда один из компонентов имеет низкое давление паров или образует летучее газообразное вещество, пленка может очень сильно отличаться по составу от распыляемого раствора. Обычно при отношении концентраций атомов фтора и олова в исходном растворе, равном 0,38, концентрация фтора в пленках SnO_x не превышает нескольких процентов [65]. В то же время в пленках SnO_x, легированных Sb, и In_2O_3, легированных Sn, отношения концентраций атомов Sb и Sn, Sn и In совпадают с их значениями в растворе. Состав пленок зависит от природы материала подложки, как это показано на рис. 2.7 на примере пленок ITO, осажденных на поверхность кремния и стекла марки пирекс [47].

Таблица 2.4. Типичные составы распыляемых растворов [43]

Оксид	Соли		Растворитель	Ингредиенты
	Для полупроводникового вещества	Для легирующей примеси		
SnO_x, легированный Sb	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	$SbCl_3$ 0,135 г (молярная доля 1,4 %) Растворяется в концентрированной HCl	Изопропиловый спирт 150 $см^3$	—
SnO_x, легированный F	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 5 $см^3$ 2,85 М раствора	NH_4F 1,0 г (молярная доля 65,4 %)	Изопропиловый спирт 5 $см^3$	—
In_xO_y, легированный Sn	$InCl_3$ 8,2 г	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 0,25 г (молярная доля 2 %)	H_2O и C_2H_5OH по 42 г	7,5 г HCl
$CdSnO_3$	$CdCl_2 \cdot 5H_2O$ 100 г 1,67 М раствора и $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 10 г 1 М раствора (водный раствор)	—	H_2O (в растворах $CdCl_2$ и $SnCl_4$)	$InCl_3$ 3 г 1 М раствора, 10 г концентрированной HCl
ZnO_x	$ZnCl_2$ 100 $см^3$ 0,1 М водного раствора	—	H_2O (в растворе $ZnCl_2$)	1,2 $см^3$ H_2O_2

Для легирования пленок оксида олова в качестве примесей применяют металлы: Sb [38], In [66], Cd [67], Bi [68], Mo [69], B [70], P [69, 71], Te [43] и W [72], а также металлоиды: F [65] и смесь F с Sb [73]. Пленки оксида индия легируют Sn [47, 74], Ti [74], Sb [74], F [75], а также Cl и смесью Sn с F [76].

Некоторые исследователи [58, 77, 78] с помощью совместного пиролиза осаждали пленки, состоявшие из гетерогенной смеси оксида и сульфида. При распылении смеси растворов $CdCl_2$, $AlCl_3$ и тиомочевины ими были получены пленки CdS, в которых Al_2O_3 формировался на границах зерен в виде выделившейся фазы.

Помимо совместного пиролиза можно осуществлять пиролиз последовательно распыляемых растворов разного состава и по-

лучать при этом многослойные пленки, состоящие из различных материалов, или пленки с плавно изменяющимся по толщине составом. В лаборатории, сотрудниками которой являются авторы книги, последовательный пиролиз применялся при изготовлении солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS для нанесения пленок CdS, неоднородно легированных алюминием.

В табл. 2.4 приведены составы растворов, обычно используемых для осаждения тонких оксидных пленок методом пульверизации с последующим пиролизом.

2.3.1.6 Свойства пленок, получаемых методом пульверизации с последующим пиролизом

Рассмотрение свойств пленок, осаждаемых посредством пульверизации с последующим пиролизом, и их сравнение со свойствами пленок, выращиваемых другими методами, будут проведены в следующей главе. Здесь же мы можем кратко отметить, что метод пульверизации с последующим пиролизом обеспечивает получение пленок, как правило обладающих сильной адгезией, высокой механической прочностью, не содержащих сквозных отверстий, стабильных при выдержке в обычных условиях и при повышенной температуре (достигающей температуры процесса осаждения). Пленки имеют шероховатую поверхность, причем форма и размеры неровностей определяются условиями распыления раствора и температурой подложки. В зависимости от подвижности частиц жидкости и химической активности компонентов осаждаемого вещества микроструктура пленок может изменяться от аморфной до микрополикристаллической. Типичный размер зерен в пленках сульфидов и селенидов колеблется в пределах от 0,2 до 0,5 мкм [39], а в пленках оксидов — от 0,1 до 0,2 мкм [42]. Отжиг, проводимый после осаждения пленок, обычно изменяет их электрические свойства, связанные с наличием кислорода, но не влияет на микроструктуру [41]. В результате рекристаллизации, происходящей в процессе отжига при температуре, превышающей температуру осаждения пленок, или под воздействием химически активной среды, размер зерен увеличивается и в некоторых случаях образуется структура с преимущественной ориентацией зерен [41].

2.3.2 Осаждение пленок из раствора

Развитие метода осаждения пленок из раствора связано с работами Боуда и соавт. [79—81], выполненными в научно-исследовательском центре г. Санта-Барбара, США, Г. А. Китаева и соавт. [82—87] — в Уральском политехническом институте, а также Чопра и соавт. [88—91] — в Индийском технологическом институте, г. Дели. Впервые этот метод был исполь-

зован в 1946 г. [92] при получении пленок PbS, предназначенных для инфракрасной техники. И только недавно [88—91] широкое применение этого метода в промышленном масштабе для изготовления как легированных, так и нелегированных пленок многокомпонентных полупроводниковых материалов для известных и новых структур, а также структур, находящихся в стадии разработки, стимулировало исследование физических и химических процессов, происходящих при выращивании пленок. В настоящее время осаждение пленок из раствора можно рассматривать как окончательно сформировавшийся, перспективный метод. Его описанию и посвящен данный раздел.

2.3.2.1 Химические аспекты

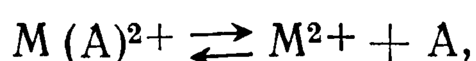
Закон постоянства произведения растворимости. Произведение молярных концентраций ионов раствора малорастворимого соединения (каждый сомножитель, представляющий концентрацию ионов определенного вида, возводится в степень, равную количеству этих ионов в данном соединении в соответствии с его химической формулой), называемое ионным произведением, является при данной температуре насыщенного раствора постоянной величиной. Например, при растворении $Cd(OH)_2$ в воде происходит его диссоциация:



$$Cd(OH)_2 \rightleftarrows Cd^{2+} + 2(OH)^-.$$

Ионное произведение $[Cd^{2+}][OH^-]^2$ в насыщенном растворе, называемое *произведением растворимости*,— постоянная величина, равная $2{,}2\cdot 10^{-14}$ (при температуре 25 °С). Это равенство справедливо для равновесного состояния раствора. Если ионное произведение превышает произведение растворимости, то растворенное вещество выпадает в осадок. В противном случае вещество, находящееся в твердой фазе, будет растворяться до тех пор, пока ионное произведение не станет равным произведению растворимости.

Для осуществления управляемого осаждения тонкой пленки необходимо исключить возможность самопроизвольного образования осадка. С этой целью в раствор добавляют относительно устойчивые комплексные ионы металла, которые при протекании реакции, аналогичной



$$M(A)^{2+} \rightleftarrows M^{2+} + A,$$

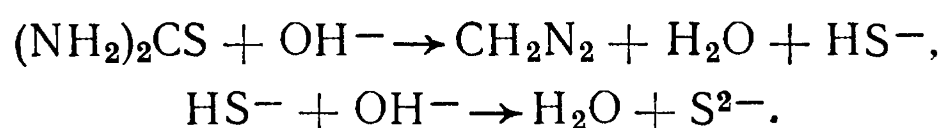
обеспечивают в условиях равновесия регулируемое количество свободных ионов металла. Их концентрация при определенной температуре равна

$$\frac{[M^{2+}][A]}{[M(A)^{2+}]} = K_i,$$

где K_i — константа равновесия комплексного иона. При использовании соответствующего комплексообразующего агента

концентрацию ионов металла регулируют концентрацией этого агента и температурой раствора. Комплексообразующие агенты для различных ионов приведены в табл. 2.5.

Если в какой-то части раствора концентрация ионов S^{2-} возрастает настолько, что ионное произведение становится больше произведения растворимости, то возможно самопроизвольное локальное выпадение в осадок сернистого соединения. Для того чтобы предотвратить этот процесс, обеспечивают условия, при которых ионы двухвалентной серы образуются с малой скоростью и распределяются равномерно во всем объеме раствора. Такие условия создаются при растворении тиомочевины в водном растворе щелочи, которое протекает следующим образом:



$$(NH_2)_2CS + OH^- \rightarrow CH_2N_2 + H_2O + HS^-,$$
$$HS^- + OH^- \rightarrow H_2O + S^{2-}.$$

Тиомочевину можно заменить аллилтиомочевиной или N, N-диметилтиомочевиной.

Пленки селенидов [83, 93] получают, используя вместо тиомочевины селеномочевину или ее производные. Для создания ионов Se^{2-} Кайнтла и др. [90] растворяли селеносульфат натрия в щелочном растворе в соответствии с реакцией



$$Na_2SeSO_3 + 2OH^- \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + Se^{2-}.$$

Таблица 2.5. Типичные комплексообразующие агенты для ионов различных металлов

Металлы	Комплексообразующие агенты
Ag	CN^-, NH_3, Cl^-
Cd	CN^-, NH_3, Cl^-, $C_6H_5O_7^{3-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$, ЭДТА[1]
Co	NH_3, CN^-, SCN^-, $C_6H_5O_7^{3-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$
Cu	NH_3, Cl^-, CN^-, ЭДТА
Hg	NH_3, Cl^-, CN^-, ЭДТА
Mn	$C_2O_4^{2-}$, $C_6H_5O_7^{3-}$, $C_4H_6O_6^{2-}$, CN^-, ЭДТА
Ni	CN^-, SCN^-, ЭДТА, NH_3
Pb	ЭДТА, $C_6H_5O_7^{3-}$, $C_4H_6O_6^{2-}$, OH^-
Sn	$C_6H_5O_7^{3-}$, $C_4H_6O_6^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, OH^-
Zn	CN^-, NH_3, ЭДТА, $C_4H_6O_6^{2-}$, $C_6H_5O_7^{3-}$

[1] ЭДТА — общепринятое сокращенное название этилендиаминтетраацетата натрия. — *Прим. перев.*

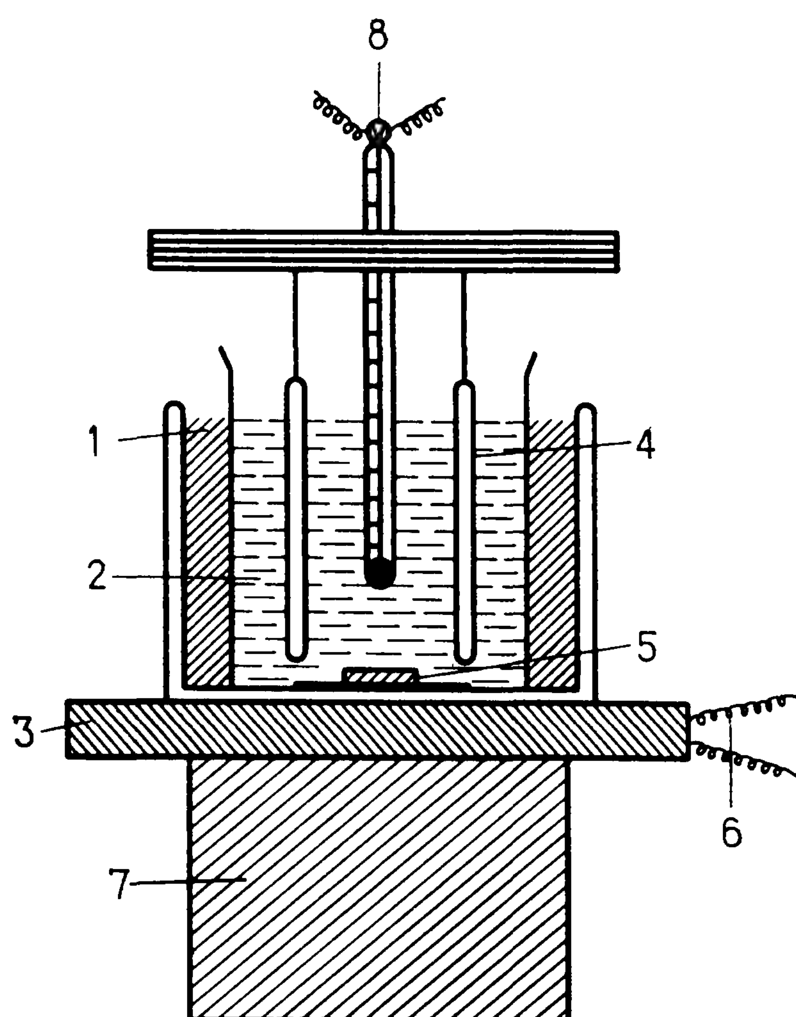


Рис. 2.8. Экспериментальная установка, применяемая в лаборатории авторов для выращивания полупроводниковых пленок из раствора.

1 — охлаждающая смесь или вода, *2* — реакционная ванна, *3* — нагреватель, *4* — подложка, *5* — мешалка, *6* — реле, *7* — магнит и двигатель, *8* — контактный термометр.

Преимущество этого метода состоит в том, что селеносульфат натрия легко синтезируется при растворении Se в растворе Na_2SO_3. Получение же селеномочевины и ее производных связано с бóльшими трудностями; кроме того, для повышения устойчивости растворов этих соединений необходимо применять антиокислители, например Na_2SO_3.

Соединения, в состав которых входит теллур, синтезировать не удается вследствие их очень низкой устойчивости. Однако для получения раствора, содержащего ионы Te^{2-}, можно использовать неорганическое соединение, подобное дитионату натрия $Na_2S_4O_6$; которое растворяет теллур.

Экспериментальная установка для осаждения пленок из раствора схематически изображена на рис. 2.8. Подложки погружают вертикально в реакционную ванну и с помощью магнитной мешалки непрерывно перемешивают раствор. Температуру ванны контролируют контактным термометром, который включен в цепь обратной связи, регулирующей мощность нагревателя для поддержания постоянной температуры раствора. Если ионное произведение раствора, содержащего ионы металла и серы, превышает произведение растворимости соответствующего халькогенида, то на подложке в результате последовательной конденсации ионов образуется пленка халькогенида металла.

Анализ влияния состава и температуры ванны на процесс формирования пленки может быть проведен расчетным путем на основе законов термодинамики. Такое исследование было выполнено для следующих растворов:

1. $Cd(NH_3)_4^{2+}—(NH_2)_2CS—OH^-$ [82, 91];
2. $Cd(en)_3^{2+}—(NH_2)_2CS—OH^-$ [94][1];
3. $Cd(C_6H_5O_7)^-—(NH_2)_2CSe—OH^-$ [95];
4. $Cd(NH_3)_4^{2+}—SeSO_3^{2-}—OH^-$ [86, 90].

[1] *en* — общепринятое условное обозначение этилендиамина. — *Прим. перев.*

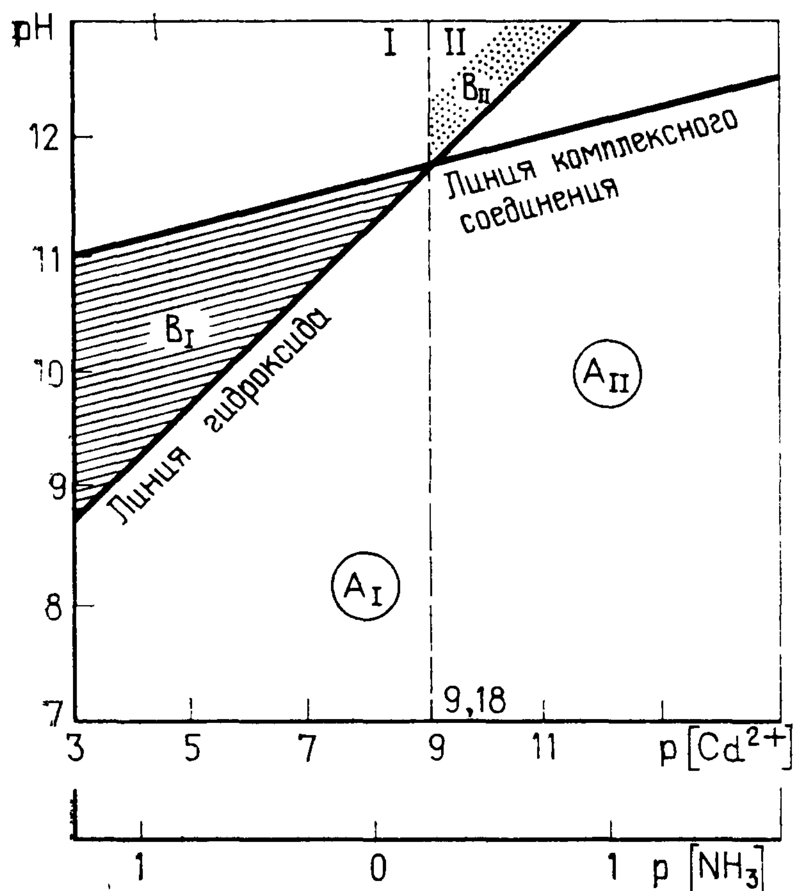


Рис. 2.9. Графики зависимости pH от $p[Cd^{2+}]$ и $p[NH_3]$ [91].

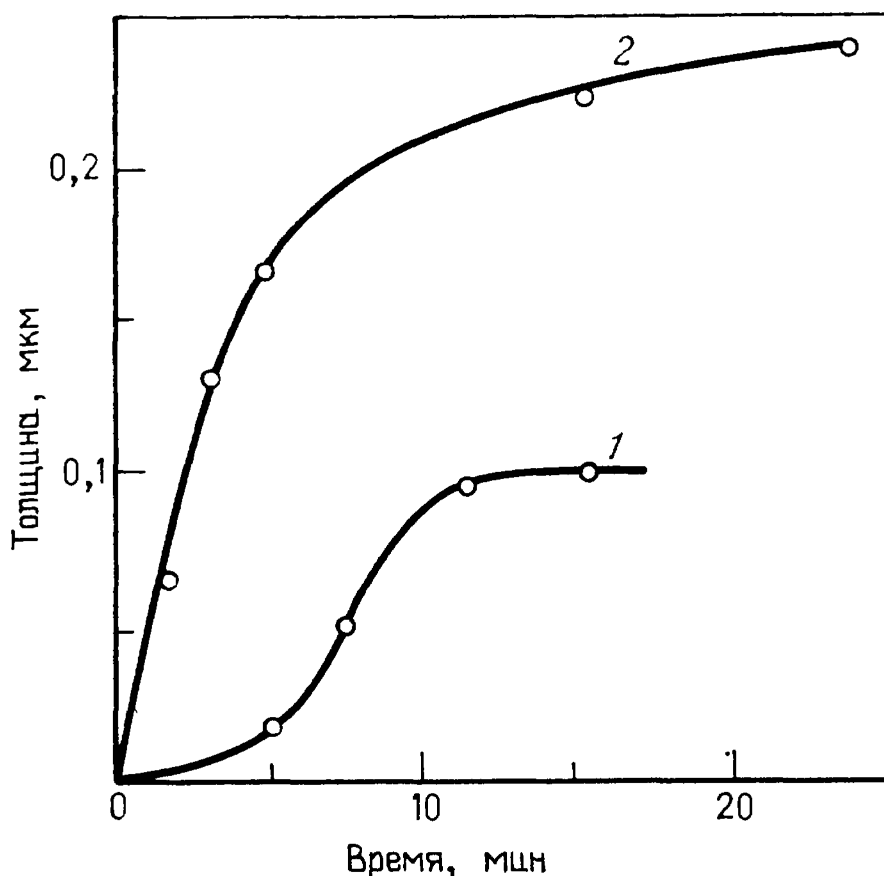


Рис. 2.10. Типичный характер роста пленок, осаждаемых из раствора [43].
1 — неактивированная подложка, *2* — активированная подложка.

Условия осаждения пленок CdS и CdSe из растворов 1 и 4 определяются путем решения графическим методом следующих уравнений:

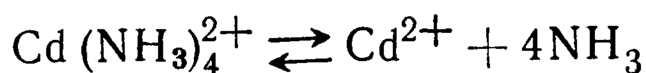


$$Cd^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Cd(OH)_2$$

при

$$[Cd^{2+}][OH^-]^2 = 2{,}2 \cdot 10^{-14},$$

и



$$Cd(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4NH_3$$

при

$$\frac{[Cd^{2+}][NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]} = 7{,}56 \cdot 10^{-8}.$$

Полученные с помощью приведенных выше двух уравнений графики зависимости pH от $p[Cd^{2+}]$[1] (при постоянной величине $pC_{соли}$) представляют собой, как показано на рис. 2.9, прямые линии, называемые линиями гидроксида и комплексного соединения. Заштрихованным областям B_I и B_{II}, расположенным над линией гидроксида, соответствуют параметры, при которых в растворе присутствует $Cd(OH)_2$. Для этих областей харак-

[1] Символом *p* обозначают величину, равную десятичному логарифму концентрации (например, $[Cd^{2+}]$ или $C_{соли}$), взятому с обратным знаком. — *Прим. перев.*

терно осаждение тонких (~60 нм), механически прочных сплошных пленок CdS с зеркальной поверхностью, имеющих структуру вюртцита. При сочетаниях параметров, отвечающих областям A_I и A_{II}, когда $Cd(OH)_2$ в растворе не содержится, образуются рыхлые пленки CdS со структурой сфалерита. При условиях, соответствующих точкам на линии комплексного соединения в области II, формирование пленок возможно лишь при температуре, превышающей 45 °C, когда ионное произведение раствора становится больше произведения растворимости халькогенида кадмия. При этом получаются механически прочные и сплошные пленки с зеркальной поверхностью, имеющие смешанную структуру сфалерита и вюртцита [91].

Осаждение пленок CdSe с использованием Na_2SeSO_3 возможно только при параметрах, ограниченных областью B_{II}, и комнатной температуре. Структура этих пленок представляет собой смесь сфалерита и вюртцита. При условиях, соответствующих линии комплексного соединения, и температуре не ниже 45 °C пленки CdSe кристаллизуются в структуре сфалерита [90].

2.3.2.2 Характерные особенности процесса осаждения пленок из раствора

С кинетической точки зрения процесс роста тонкой пленки состоит в последовательном осаждении ионов халькогенида на те участки погруженной в раствор поверхности, которые содержат зародышевые центры. На начальной стадии осаждения скорость роста пленки очень мала, так как существует скрытый, так называемый инкубационный период, в течение которого в гомогенной системе происходит формирование критических зародышей [1] на чистой поверхности. При наличии зародышевых центров скорость осаждения пленки резко возрастает и продолжает увеличиваться до тех пор, пока не станет равной скорости растворения вещества, другими словами, пока ионное произведение раствора не достигнет произведения растворимости. К этому моменту, как показано на рис. 2.10, рост пленки прекращается. Если поверхность подложки предварительно активировать, то инкубационный период зародышеобразования отсутствует, так как подложка уже содержит зародышевые центры (см. рис. 2.10). Установлено также, что при погружении подложки в раствор до введения комплексообразующего агента толщина образующейся пленки меняется по такому же закону, как и при осаждении пленки на активированную поверхность. Это означает, что условия для образования зародышевых цент-

---

[1] Критическим зародышем называют минимальное по размеру устойчивое скопление частиц, адсорбированных на поверхности.— *Прим. перев.*

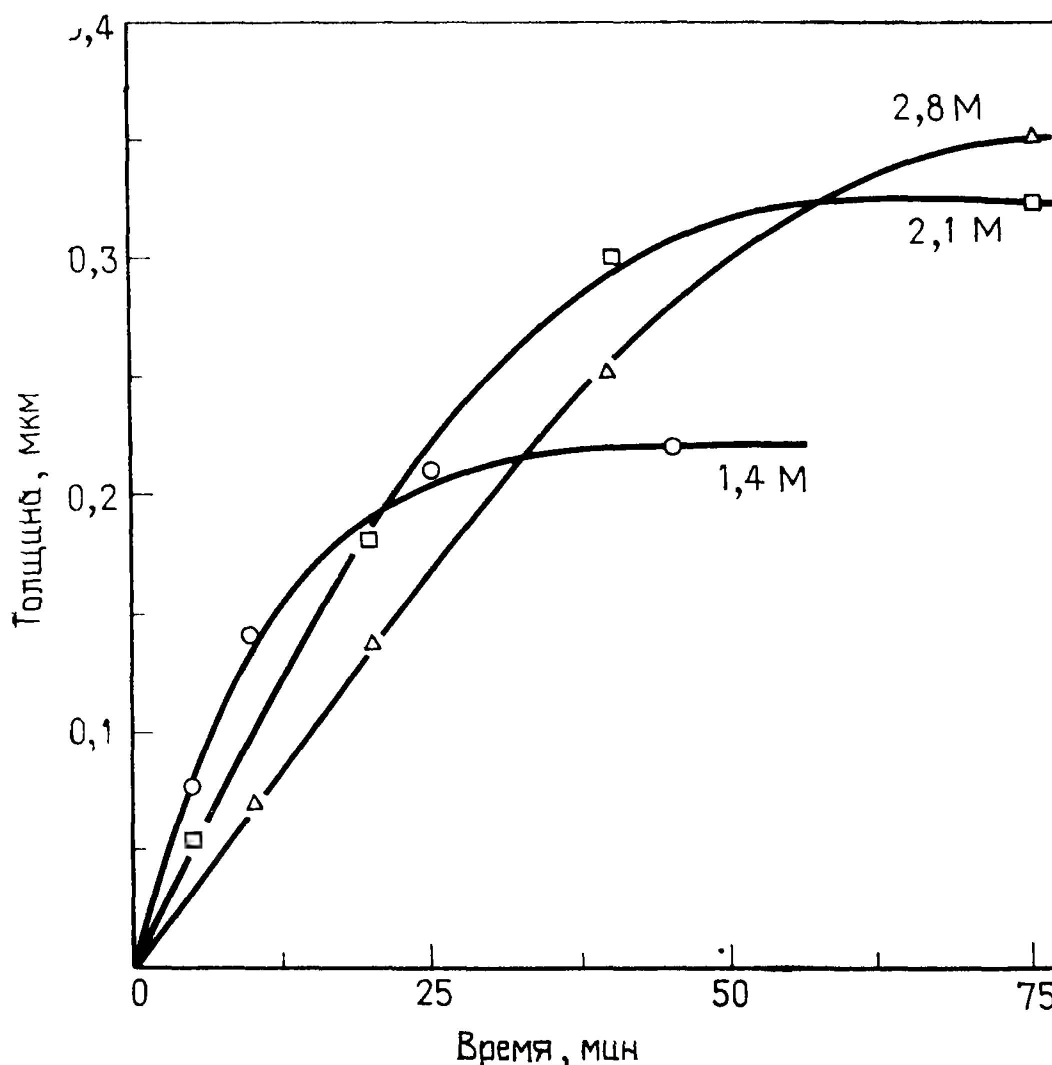


Рис. 2.11. Зависимости толщины пленки CdSe, осаждаемой на активированную подложку, от продолжительности процесса осаждения при различных концентрациях NH_3 [95].

ров обеспечивает сам раствор. Данный вывод иллюстрирует рис. 2.11, на котором показан характер изменения толщины пленок CdSe, а значения концентрации NH_3 выбраны в качестве параметра.

Скорость осаждения и конечная толщина пленки зависят от количества зародышевых центров, степени пересыщения раствора (определяемой отношением ионного произведения к произведению растворимости) и степени его однородности, которую повышают перемешиванием раствора. Особенности кинетики осаждения пленки определяются концентрацией и скоростью ионов в растворе, а также параметрами процессов формирования и роста зародышевых центров на поверхности погруженной в раствор подложки. В следующих разделах рассматривается влияние условий осаждения на скорость роста и толщину получаемой пленки.

2.3.2.2а. Состав соли. Кинетические параметры процесса осаждения пленок зависят от вида солей и соединений, являющихся источниками ионов металла и серы. Полагают, что при получении пленок селенидов (с применением селеносульфата натрия) скорость их осаждения уменьшается, а конечная толщина возрастает при использовании сульфата соответствующего металла. Аналогичные изменения происходят и в процессе осаждения пленок CdS и CdSe при введении в раствор $CdCl_2$.

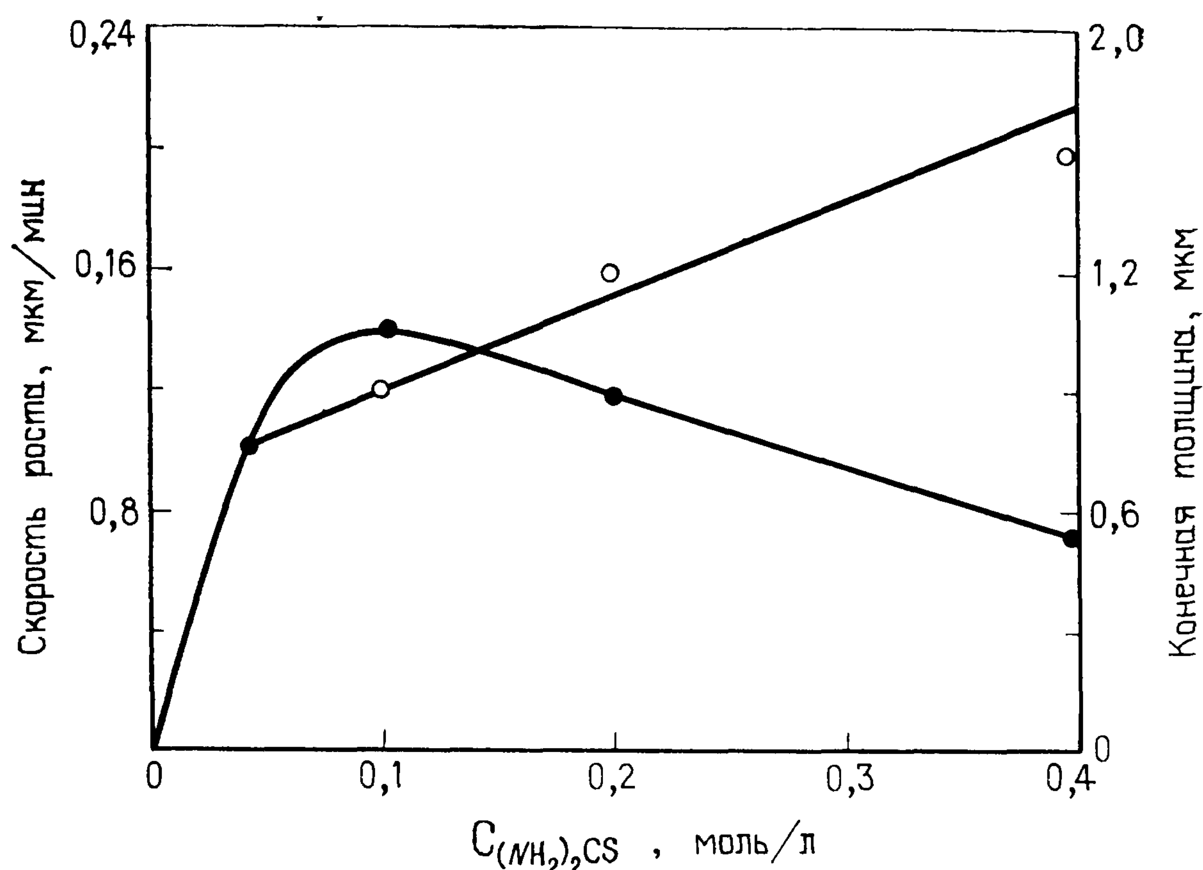


Рис. 2.12. Кривые зависимостей скорости роста (*1*) и конечной толщины (*2*) пленок CdS, осаждаемых из раствора, от концентрации ионов серы в исходном соединении [91].

В первом случае ионы SO_4^{2-}, образующиеся при растворении сульфата металла, связывают ионы Se^{2-} и уменьшают тем самым их концентрацию, во втором случае ионы Cl^-, полученные в результате растворения $CdCl_2$, способствуют понижению концентрации ионов Cd^{2+} за счет формирования комплексного соединения $CdCl_4^{2-}$. При одинаковых условиях осаждения пленки сульфидов обычно имеют повышенную скорость роста и большую конечную толщину по сравнению с пленками селенидов соответствующих металлов.

Скорость осаждения и конечная толщина пленок увеличиваются с ростом концентрации ионов двухвалентной серы, если их содержание в растворе невелико. При значительном увеличении концентрации ионов серы в осадок выпадает большее количество вещества и на подложке образуется пленка меньшей толщины. Влияние этого эффекта на процесс осаждения пленок CdS показано на рис. 2.12.

2.3.2.2b. Комплексообразующий агент. При увеличении концентрации комплексных ионов концентрация ионов металла (M^{2+}) понижается. В результате скорость реакции и, следовательно, количество выпадающего в осадок вещества уменьшается, что приводит к увеличению конечной толщины пленки. Такая закономерность наблюдается для пленок CdSe, CdS, PbSe и ZnS. Соответствующие зависимости параметров процесса осаждения пленок CdSe приведены на рис. 2.13.

2.3.2.2c. Значение pH. Дополнительное введение в раствор ионов OH^-, т. е. увеличение его водородного показателя pH, повышает устойчивость комплексного соединения при условии, что

ионы OH^- участвуют в комплексообразовании (как происходит в случае использования $Pb(OH)C_6H_5O_7^{2-}$). Следствием уменьшения концентрации свободных ионов металла M^{2+} при повышении pH являются снижение скорости осаждения пленки и увеличение ее конечной толщины. Зависимости скорости осаждения и толщины пленок PbSe от pH раствора представлены на рис. 2.14.

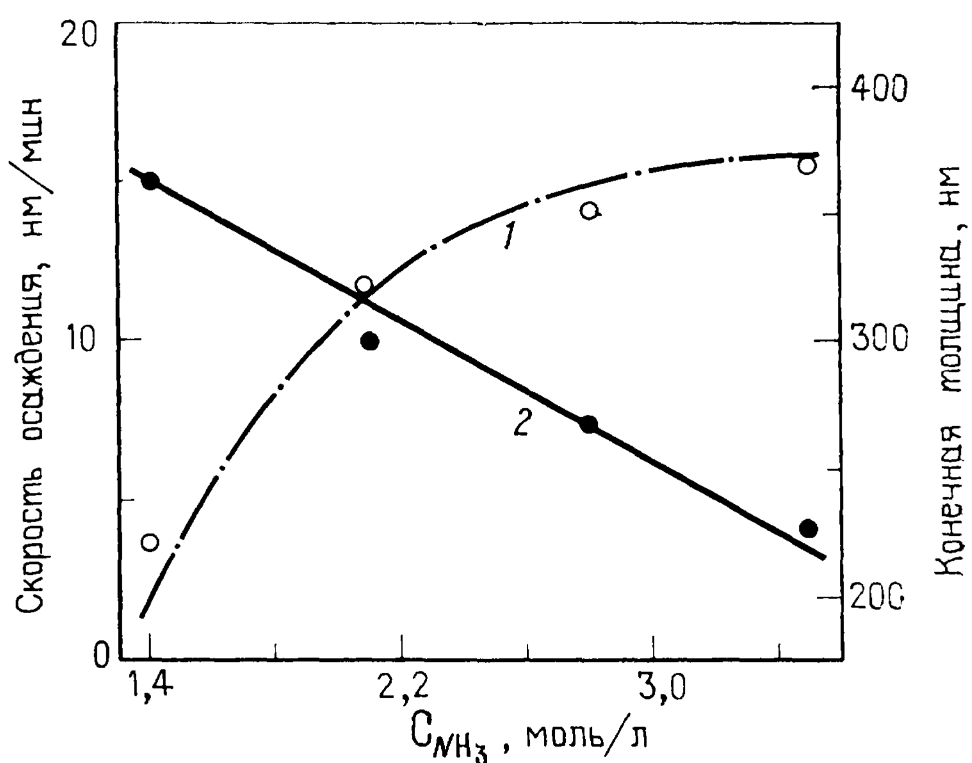


Рис. 2.13. Кривые зависимостей конечной толщины (*1*) и скорости осаждения из раствора (*2*) пленок CdSe от концентрации комплексообразующего агента [95].

Если ионы OH^- не входят в состав комплексного соединения (как, например, при использовании $Cd(NH_3)_4^{2+}$), наличие дополнительного количества OH^- вызывает выпадение в осадок соответствующего гидроксида. При высоких значениях pH наряду с увеличением концентрации $Cd(OH)_2$ в объеме раствора введение Na_2SeSO_3 сопровождается выпадением в осадок большого количества CdSe, в результате чего конечная толщина получаемой пленки уменьшается.

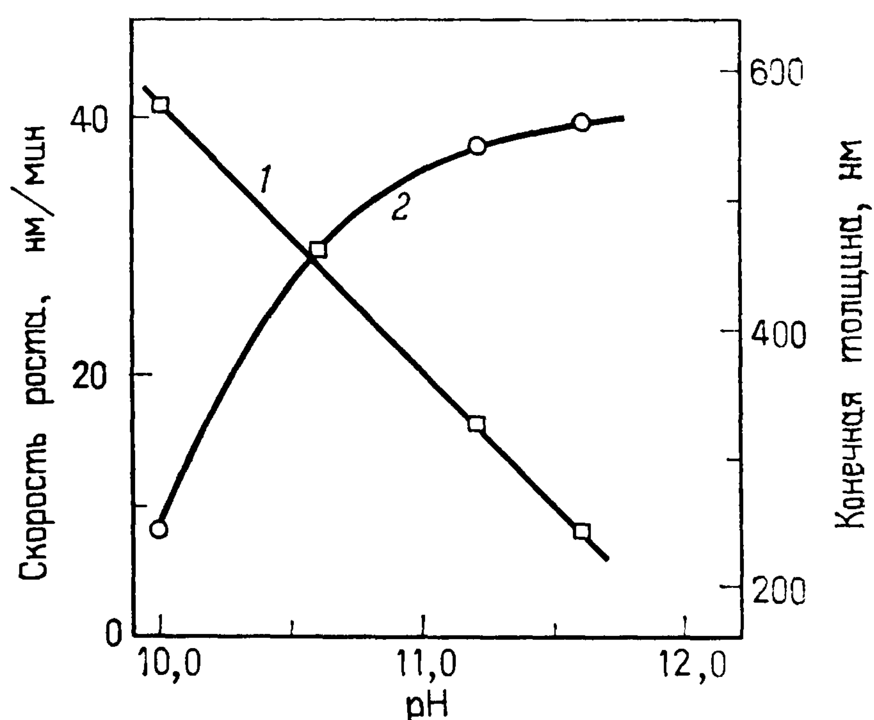


Рис. 2.14. Влияние pH на скорость роста (кривая *1*) и конечную толщину (кривая *2*) пленок PbSe, осаждаемых из раствора [43] при температуре ванны 60 °C.

Важный результат, полученный Г. А. Китаевым и др. [86], состоит в том, что отношение концентраций атомов кадмия и селена в пленках CdSe не зависит от pH раствора.

2.3.2.2d. Влияние подложки. В том случае, когда материал подложки и осаждаемое вещество соответствуют друг другу по структуре кристаллической решетки и ее параметрам, скорость осаждения и конечная толщина пленки возрастают. Эту закономерность для пленок PbSe, осаждаемых на подложки из стекла, меди, полированного монокристаллического кремния и германия, иллюстрирует рис. 2.15. При одинаковых параметрах процесса осаждения скорость роста и толщина пленок

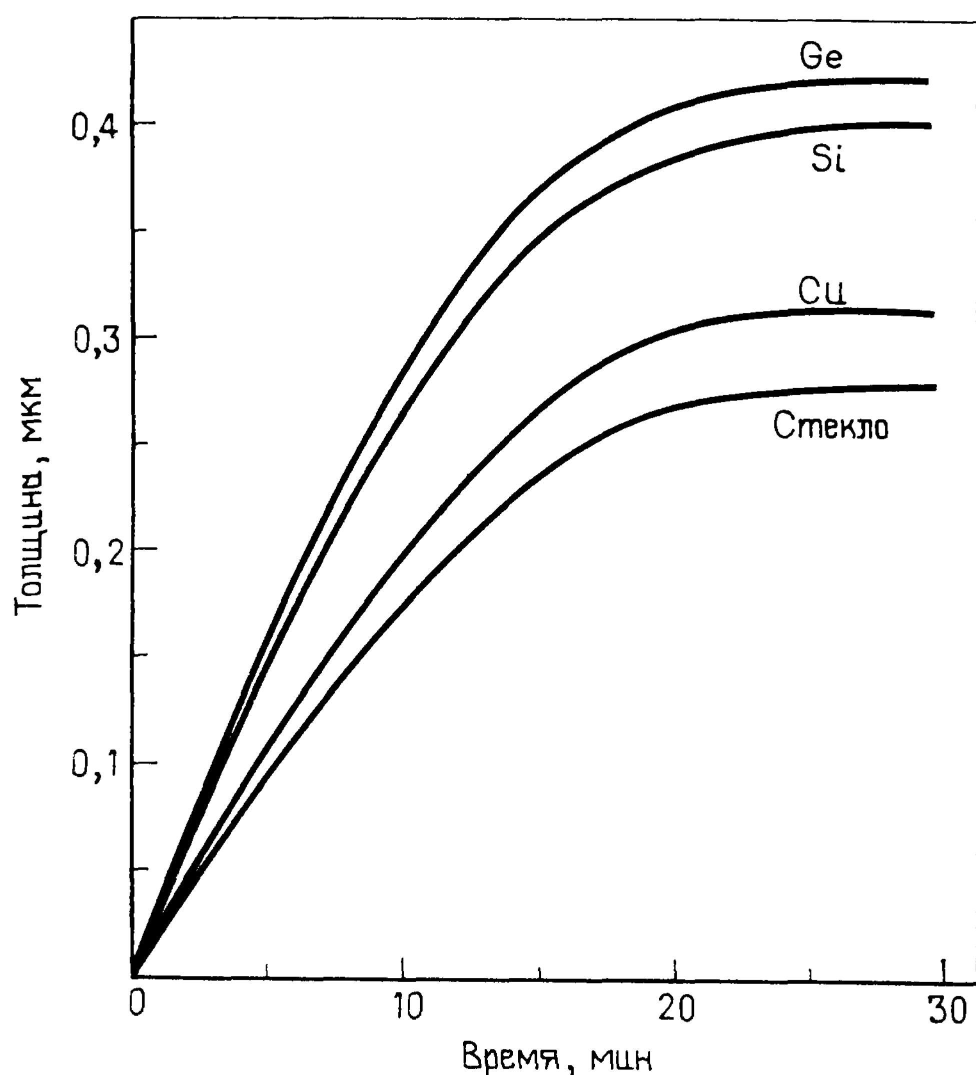


Рис. 2.15. Влияние материала подложки на процесс осаждения из раствора пленок PbSe [43] при температуре ванны 28 °С и pH = 10,4.

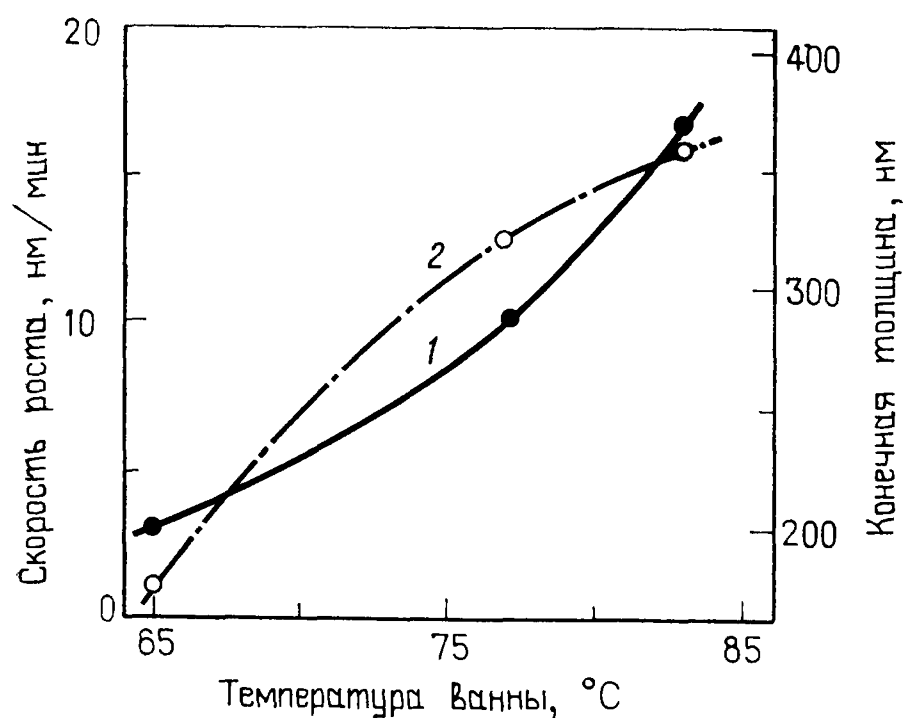


Рис. 2.16. Влияние температуры ванны на скорость роста (кривая *1*) и конечную толщину (кривая *2*) пленок CdSe, осаждаемых из раствора [49].

PbSe, образующихся на поверхности Ge, выше, чем на поверхности Si, из-за более точного соответствия параметров кристаллической решетки PbSe и Ge [95].

2.3.2.2е. Влияние температуры ванны и подложки. При повышении температуры раствора диссоциация комплексообразующего агента и соединения, являющегося источником ионов серы, становится более интенсивной. Увеличение концентрации и кинетической энергии ионов металла и серы усиливает их взаимодействие и обеспечивает более высокую скорость осаждения халькогенида металла. При повышении температуры ванны конечная толщина пленки может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от степени пересыщения раствора. Толщина пленки увеличивается при небольшом пересыщении (вследствие повышения концентрации ионов) и уменьшается при довольно сильном пересыщении раствора, которое сопровождается выпадением осадка. Степень пересыщения раствора можно регулировать, изменяя температуру ванны и концентрацию комплексообразующего агента. Зависимости скорости осаждения и конечной толщины пленки CdSe от температуры ванны показаны на рис. 2.16.

Следует отметить, что при использовании подложки большей площади общее количество халькогенида, осажденного на

поверхность в виде пленки, возрастает. Кроме того, при повторном погружении в свежий раствор подложки с уже нанесенной пленкой происходит дальнейшее осаждение вещества. Таким образом, при многократном повторении процесса могут быть получены толстые и многослойные пленки.

2.3.2.3 Легирование

Внедрение в осаждаемую пленку примесей, содержащихся в исходных реактивах, возможно лишь в том случае, если при данных условиях осаждения эти примеси образуют нерастворимые халькогениды и их ионное произведение выше произведения растворимости. Данным требованиям удовлетворяет очень небольшое количество материалов. Это обстоятельство имеет важное следствие: степень чистоты исходных реактивов при низкой концентрации содержащихся в них примесей и при условии, что соответствующее ионное произведение меньше произведения растворимости, не относится к числу параметров, значительно влияющих на степень чистоты осаждаемой пленки.

2.3.2.4 Пленки многокомпонентных соединений

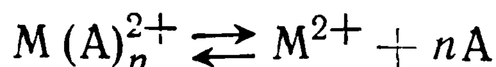
Существует возможность получения многокомпонентных пленок халькогенидов с широким диапазоном составов. В лаборатории, сотрудниками которой являются авторы книги, получены разнообразные трехкомпонентные сплавы различного состава, которые перечислены в табл. 2.6.

Пленки сплавов нескольких веществ осаждают в процессе химического взаимодействия селеносульфата натрия или тиомочевины со смесью различных комплексных ионов. В том слу-

Таблица 2.6. Сплавы, получаемые методом осаждения из раствора [43]

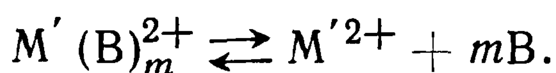
Сплав	Состав
$Pb_{1-x}Hg_xS$	$0 \leqslant x \leqslant 0,33$
$Pb_{1-x}Hg_xSe$	$0 \leqslant x \leqslant 0,35$
$Cd_{1-x}Hg_xS$	$0 \leqslant x \leqslant 0,30$
$Cd_{1-x}Hg_xSe$	$0 \leqslant x \leqslant 0,15$
$Cd_{1-x}Zn_xS$	$0 \leqslant x \leqslant 1,0$
$Cd_{1-x}Pb_xSe$	$0 \leqslant x \leqslant 1,0$
$CdSe_{1-x}S_x$	$0 \leqslant x \leqslant 1,0$
$PbSe_{1-x}S_x$	$0 \leqslant x \leqslant 1,0$

чае, когда для создания комплексных соединений на основе катионов двух видов применяют два не взаимодействующих между собой комплексообразующих агента разного состава, диссоциация ионов в водном растворе приводит к образованию свободных ионов металлов в соответствии с реакциями



$$M(A)_n^{2+} \rightleftarrows M^{2+} + nA$$

и



$$M'(B)_m^{2+} \rightleftarrows M'^{2+} + mB.$$

Состав пленок, характеризуемый параметром x, можно изменять, регулируя исходные концентрации солей и комплексообразующих агентов, а также температуру ванны. Другой способ получения пленок разного состава состоит в изменении концентрации комплексообразующих агентов при постоянном концентрационном отношении солей. При осаждении пленок $Cd_{1-x}Pb_xSe$ их состав изменяют путем добавления в реакционную смесь различного количества раствора NH_4Cl [95]. Состав пленок $Cd_{1-x}Hg_xSe$, $Cd_{1-x}Zn_xS$, $Cd_{1-x}Hg_xS$ и $Pb_{1-x}Hg_xS$ варьируют также посредством изменения относительного содержания солей в растворе при использовании одного комплексообразующего агента для катионов обоих видов [95—97].

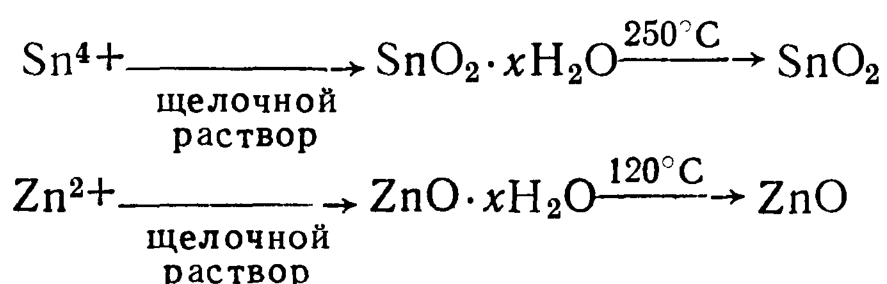
Поскольку тиомочевина имеет высокое значение константы диссоциации, полагают, что количество содержащихся в растворе ионов S^{2-} больше, чем количество молекул тиомочевины. Кроме того, поскольку произведения растворимости сульфидов и селенидов отличаются незначительно, пленки соединений, условно обозначаемых $MSe_{1-x}S_x$, по-видимому, должны иметь избыток серы, количество которой будет зависеть от относительного содержания в растворе тиомочевины. Поэтому если состав вещества пленки представить в виде $CdSe_{1-y}S_y$, а символом x обозначить долю молекул тиомочевины в растворе, то должно выполняться соотношение $y > x$ [95].

Как и в случае послойного осаждения атомов, в процессе послойной конденсации ионов многокомпонентного соединения обеспечиваются более широкие возможности для получения различных полупроводниковых твердых растворов. Считают, что при определенных параметрах процесса осаждения возможно образование устойчивых полиморфных модификаций халькогенидов, которые обычно являются стабильными лишь при высокой температуре или большом давлении. Так, например, сплавы $Pb_{1-x}Hg_xS$ ($0 \leqslant x \leqslant 0{,}33$) и $Cd_{1-x}Pb_xSe$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$) удается осаждать в виде тонких пленок, в то время как массивные образцы твердых растворов этих халькогенидов не получены [95, 96]. Кроме того, при осаждении пленок из растворов возможно повышение устойчивости как α-фазы HgS (с шириной запрещен-

ной зоны 2,0 эВ и тригональной структурой кристаллической решетки), стабильной при комнатной температуре, так и высокотемпературной β-фазы HgS (с шириной запрещенной зоны 0,1 эВ и кубической структурой), стабильной при температуре выше 280 °C, путем создания пленок соединений α'- или β'-$Pb_xHg_{1-x}S$, имеющих гранецентрированную кубическую структуру [96].

2.3.2.5 Оксидные пленки

Осаждение оксидных пленок из раствора осуществимо благодаря тому, что в результате гидролиза водного раствора щелочи образуется большое количество ионов металла (M^{n+}), выпадающих в осадок в виде гидрата оксида ($M_2O_n \cdot xH_2O$), который при нагревании разлагается с образованием соответствующего оксида. Примером таких реакций служат



$$Sn^{4+} \xrightarrow[\text{раствор}]{\text{щелочной}} SnO_2 \cdot xH_2O \xrightarrow{250^\circ C} SnO_2$$

$$Zn^{2+} \xrightarrow[\text{раствор}]{\text{щелочной}} ZnO \cdot xH_2O \xrightarrow{120^\circ C} ZnO$$

Этим способом могут быть получены пленки оксидов Mn, Fe, Zn, Sn, Pb, Cu, Cd, Cr, Ti и Al. Удельное сопротивление пленок SnO_2 и ZnO непосредственно после осаждения в зависимости от параметров процесса составляет $10^2 \ldots 10^8$ Ом·см, а их коэффициент пропускания в видимой области спектра изменяется в диапазоне от 10 до 70 %. При оптимальных условиях осаждения и при введении соответствующих легирующих примесей (для легирования SnO_2 применяют индий) получаемые пленки имеют коэффициент пропускания, близкий к 80 %, и удельное сопротивление порядка 10^{-2} Ом·см. Этот простой метод осаждения пленок представляется перспективным для дальнейшего применения.

2.3.2.6 Основные свойства пленок, получаемых методом осаждения из раствора

Исследование [90] пленок, осаждаемых из раствора, с помощью просвечивающего электронного микроскопа показало, что процесс формирования пленки связан с образованием и ростом зародышей и аналогичен процессу, происходящему при осаждении пленок из паровой фазы. Обычно пленки имеют микрополикристаллическую структуру с размером зерен в интервале 30...100 нм. Размер зерен зависит от состава и температуры ванны, а также от природы материала подложки. При уменьшении скорости осаждения (например, путем понижения степени пересыщения раствора), повышении температуры ванны и при использовании подложки, согласующейся по параметрам

кристаллической решетки с осаждаемым веществом, образуются пленки с более крупными зернами.

При совместном осаждении двух или большего числа халькогенидов получаемые пленки имеют более тонкую микроструктуру [95, 98], подобную структуре пленок, осаждаемых из паровой фазы. Микроструктура многокомпонентных пленок зависит от размеров участвующих в реакции ионов и характера взаимодействия между ними.

Согласно сообщению Шарма и др. [99], на монокристаллических подложках при определенных условиях осаждения благодаря достаточно высокой подвижности адсорбированных ионов образуются эпитаксиальные пленки с упорядоченной структурой. Авторами проведено эпитаксиальное осаждение пленок $Pb_{1-x}Hg_xS$ ($0 \leqslant x \leqslant 0,33$) на монокристаллические подложки из германия при температуре ванны ниже 20 °С.

На структуру пленки CdS значительное влияние оказывает вид комплексообразующего агента. Пленки CdS, получаемые при использовании комплексного соединения $Cd(NH_3)_4^{2+}$, в зависимости от условий осаждения имеют структуру сфалерита, вюртцита или смешанную структуру. Пленки CdS, осаждаемые из растворов, содержащих комплексные соединения $Cd(CN)_4^{2-}$ или $Cd(en)_3^{2+}$, всегда кристаллизуются в структуре вюртцита, при этом ось *c* направлена перпендикулярно поверхности подложки [91, 94, 97].

Продолжительный отжиг осажденных пленок при температуре, превышающей 400 °С, приводит к существенному укрупнению зерен. Более быстрое увеличение размеров зерен при меньшей температуре (~300 °С) можно стимулировать путем введения определенных примесей [95, 100]. Кроме того, пленки CdS и CdSe рекристаллизуются [95] при нанесении на их поверхность тонких слоев Cu или Ag и прогреве при температуре, превышающей 350 °С.

Детальное рассмотрение электрических и оптических свойств пленок, осаждаемых из раствора, и их зависимости от особенностей микроструктуры проведено в следующей главе.

2.3.3 Получение пленок методом трафаретной печати

Толстопленочная технология, которая располагает удобными при освоении в производстве и дешевыми методами осаждения пленок, применяется для разметки рисунка контактной сетки на поверхности солнечных элементов, создания межэлементных соединений при изготовлении солнечных батарей, а в последние годы — для получения фотоактивных полупроводниковых слоев и создания солнечных элементов [101—104]. Особенности этой технологии состоят в том, что на соответствующие участки подложки обычным методом трафаретной печати наносится

паста, содержащая материал, необходимый для получения проводящих слоев, пленочных резисторов или приборов. В результате последующего отжига, проводимого в определенном режиме времени и температуры, твердые компоненты пасты прочно соединяются с подложкой. На поверхности прибора или схемы может быть создано защитное покрытие из смолы. Более надежную защиту обеспечивает герметизация в прозрачной оболочке, в металлическом или керамическом корпусе. При использовании данного метода капиталовложения и текущие расходы относительно невелики, для обслуживания оборудования не требуются высококвалифицированные и опытные операторы, а переход на изготовление новой продукции при изменении формы прибора или конструкции схемы осуществляется просто и без больших затрат.

2.3.3.1 Физические основы метода трафаретной печати

2.3.3.1а. Подложки. Подложки, используемые для нанесения пленок с применением толстопленочной технологии, должны обладать следующими свойствами: 1) однородной гладкой поверхностью, обеспечивающей высокую адгезию толстой пленки, прошедшей термообработку; 2) минимальным изгибом поверхности и плоскопараллельностью; 3) устойчивостью к высокотемпературному воздействию в процессе термообработки, обычно проводимой в интервале температур от 500 до 1000 °С; 4) большой механической прочностью, высокой теплопроводностью и хорошими электрическими характеристиками; 5) совместимостью по физическим и химическим свойствам с пастой, применяемой для создания пленочных проводников и резисторов, а также диэлектрических и полупроводниковых слоев; 6) низкой стоимостью при массовом выпуске продукции.

В качестве подложек в принципе можно использовать разнообразные керамические материалы, например оксиды алюминия, бериллия, магния, тория и циркония [5, 105]. Для получения полупроводниковых слоев применяют также стеклянные подложки [102, 104]. Высокочистый (96 %) оксид алюминия имеет наилучшее сочетание электрических, тепловых и механических свойств. Подложки из оксида бериллия, обладающего высокой теплопроводностью, обеспечивают эффективное рассеяние тепла, выделяющегося в электрической схеме.

При нанесении пленок печатным методом особое внимание уделяется структуре поверхности подложки. Очень гладкая поверхность приводит к низкой адгезии толстых пленок, образующихся в результате отжига, в то время как поверхность с крупным микрорельефом не позволяет получать пленки воспроизводимой толщины. Для практического применения приемлемы подложки, у которых высота выступов над усредненной цент-

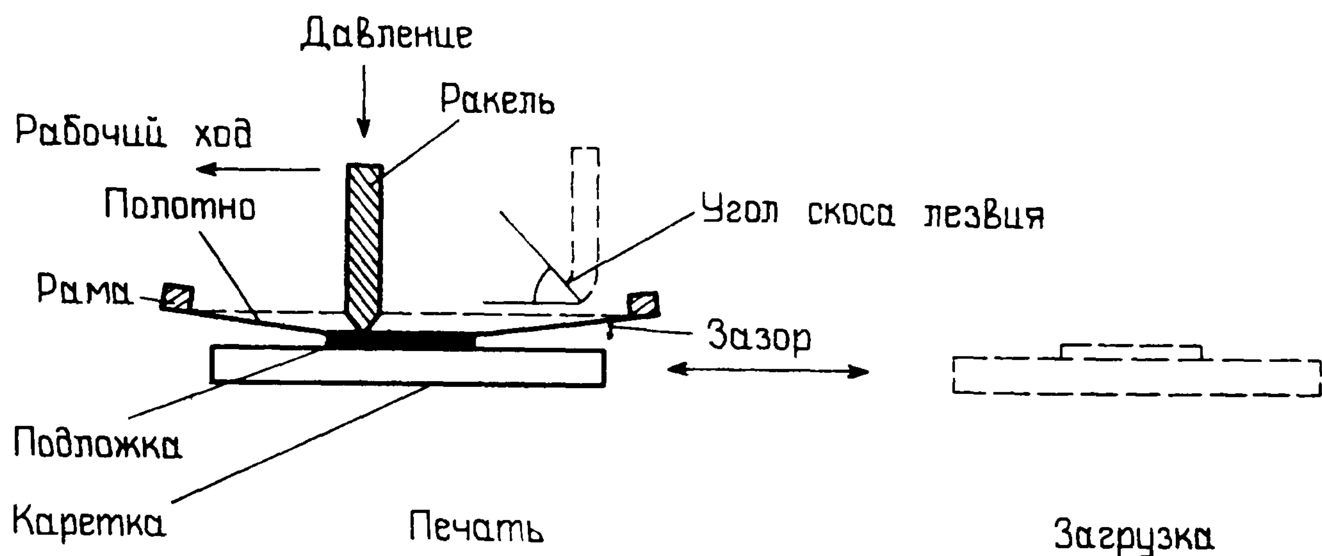


Рис. 2.17. Схема устройства для трафаретной печати.

ральной линией, характеризующая степень чистоты поверхности, составляет 0,5...1 мкм. Согласно определению, высота таких выступов равна среднеарифметическому значению отклонений профиля поверхности как вверх, так и вниз по отношению к центральной линии измеренного профиля. Профиль поверхности можно быстро измерить с помощью профилометра типа Talystep.

Для большинства областей применения толстых пленок и печатного метода их нанесения допустимые отклонения длины и ширины подложек от предусмотренных размеров, а также точность расположения отверстий составляют около ±1 мкм. Площадь подложек определяется конкретными требованиями и обычно находится в пределах от 3 до 30 см^2. Толщина подложки составляет 0,05...0,1 см с допустимым отклонением от ±25 до ±100 мкм. Изгиб подложки, как правило, не должен превышать 40...50 мкм/см.

Малый допуск на длину, ширину и толщину подложек, а также требования высокой точности расположения отверстий и незначительного изгиба подложек необходимы для успешного выполнения последующих операций печатного монтажа. Как отмечалось ранее, материал подложки по своим физическим и химическим свойствам должен быть совместим с материалом пасты, применяемой для получения толстой пленки. Предприятия, выпускающие такие пасты, обычно гарантируют, что они совместимы по составу со стандартными материалами для подложек. Однако напоминание о том, что пасты и подложки должны соответствовать друг другу по своим свойствам, будет нелишним для тех, кто самостоятельно готовит пасты специального состава. Для того чтобы избежать появления механических напряжений, трещин, отслаивания и необратимых изменений свойств пленок, коэффициенты теплового расширения полностью отожженной пасты и материала подложки должны иметь максимально близкие значения.

2.3.3.1b. Процесс печати. Процесс трафаретной печати, схематически изображенный на рис. 2.17, включает установку подложки в корпусе держателя, перевод держателя в положение, при котором он находится непосредственно под трафаретом, и точную фиксацию подложки относительно рисунка трафарета. Рисунок трафарета создают с использованием методов фотолитографии, при этом участки полотна трафарета с открытыми ячейками определяют конфигурацию области, на которую будет нанесена паста. Подложка, переведенная в рабочее положение, находится на малом, строго определенном расстоянии от трафарета. Верхнюю плоскость трафарета покрывают небольшим количеством пасты. Резиновый скребок, называемый ракелем[1], перемещаясь от одного края трафарета к другому, прогибает его, приводя в контакт с подложкой, и выталкивает пасту через открытые ячейки сетки. Когда ракель выходит за пределы подложки, полотно трафарета под действием упругих сил возвращается в исходное положение, а на подложке остается отпечаток пасты необходимой формы. После этого держатель выводят из-под трафарета и, установив новую подложку, продолжают процесс печати.

Печатное устройство содержит следующие основные элементы: 1) трафарет, закрепленный в раме; 2) держатель подложки и систему механической подачи, которую можно приводить в действие вручную или автоматически; 3) ракель и прижимное устройство; 4) регулировочный механизм для установки подложки строго в определенном положении по отношению к трафарету.

Трафарет крепится с помощью микрометрических винтов, которые облегчают его установку (путем перемещения в двух взаимно перпендикулярных направлениях и поворота) в таком положении, при котором поверхность трафарета параллельна подложке. Возможна также регулировка зазора между трафаретом и подложкой. Его величина влияет на количество пасты, проходящей через трафарет, и на точность воспроизведения рисунка.

Держатель подложки представляет собой пластину с углублением для подложки, фиксируемой с помощью вакуумного прижимного устройства. Держатель устанавливают на движущейся каретке, которая перемещается между теми частями печатного устройства, где осуществляются загрузка подложки и печать.

Механизм, приводящий в действие ракель, снабжен различными микрорегуляторами, которые обеспечивают его параллель-

---

[1] Ракель — тонкая пластина в виде ножа, применяемая в машинах трафаретной (а также глубокой) печати для разравнивания и продавливания густой краски или пасты через отверстия сетчатой печатной формы.— *Прим. перев.*

ное перемещение по отношению к трафарету, необходимое давление и определенный угол между лезвием ракеля и трафаретом. Обычно перемещение ракеля вдоль трафарета производится в автоматическом режиме со скоростью, устанавливаемой в диапазоне от 0,25 до 25 см/с. Печатное устройство может работать как при прямом ходе ракеля, так и при его перемещении в прямом и обратном направлениях.

Паста наносится на поверхность трафарета вручную при помощи шпателя, однако можно использовать и автоматическое дозирующее устройство.

Трафарет выполняет две функции: с его помощью создают рисунок оттиска и регулируют количество поступающей на подложку пасты. Объем пасты, содержащейся на участках трафарета с открытыми ячейками, зависит от плотности ячеек, их диаметра и толщины полотна трафарета. Чаще всего применяют трафареты следующих четырех типов.

1) Эмульсионный трафарет, при изготовлении которого фотоэмульсия накатывается однородным слоем на сетку и просушивается. Затем для разметки рисунка производится экспонирование эмульсии через соответствующий фотошаблон с использованием ультрафиолетового излучения. Облученные участки фотоэмульсии становятся нерастворимыми и остаются в дальнейшем на поверхности трафарета. Химически активные (неэкспонированные) участки эмульсии удаляются в проявителе. Фотоэмульсия, нанесенная в виде тонкого слоя, закрывает отверстия ячеек и практически не влияет на толщину трафарета или на количество пасты, содержащейся в открытых ячейках. При использовании большего количества эмульсии возрастают как эффективная толщина трафарета, так и объем пасты в открытых ячейках.

2) В комбинированном эмульсионном трафарете применяется светочувствительная пленка, к тыльной поверхности которой приклеена полиэфирная пленка, имеющая покрытие из желатина. Слоистую структуру, состоящую из светочувствительной и полиэфирной пленок, экспонируют, проявляют и промывают таким же образом, как и при изготовлении обычного эмульсионного трафарета, а затем влажную пленку накладывают на сетку и скрепляют их благодаря клеящим свойствам желатина. После просушивания полиэфирную пленку удаляют, и полученный трафарет готов для употребления. Наличие клеящего слоя увеличивает толщину трафарета.

Комбинированные эмульсионные трафареты имеют более однородный по толщине слой эмульсии и обеспечивают более высокое разрешение линий по сравнению с обычными эмульсионными трафаретами. Однако для них характерно относительно слабое механическое сцепление между слоем эмульсии и сеткой. Если с помощью обычного эмульсионного трафарета

Таблица 2.7. Соотношения между плотностью ячеек трафарета, диаметром проволоки сетки и толщиной нанесенного слоя пасты [105]

Количество отверстий на один линейный дюйм, меш	Диаметр проволоки, мкм	Толщина слоя пасты во влажном состоянии,[1] мкм
105	76	113
120	66	98
145	56	83
165	51	74
165	48	72
200	53	56
200	41	60
250	41	54
250	36	51
270	41	51
270	36	48
325	36	44
325	28	39
400	28	35
400	25	34

[1] Предполагается, что вся паста, содержащаяся на трафарете, переносится на подложку.

можно получить около 20 тыс. оттисков, то при использовании комбинированного трафарета — лишь около 5 тыс.

При изготовлении трафаретов обоих типов в качестве полотна обычно применяют сетки из нейлона или нержавеющей стали. Натяжение сетки зависит от размеров рамы и диаметра проволоки или нити. В табл. 2.7 представлены соотношения между плотностью отверстий сетки, диаметром проволоки и толщиной нанесенного слоя пасты. При тщательном контроле процесса печати, применении паст на основе тонкого порошка и мелких густых сеток минимально возможные значения ширины линий и расстояния между ними составляют ~100 мкм. Использование при контактной печати металлических масок позволяет получать рисунок с шириной линий до 25 мкм, расстоянием между ними около 75 мкм при допуске на ширину линии ±5 мкм.

3) Гибкие металлические трафареты изготовляют методом травления из металлической фольги толщиной 25...50 мкм, которую после химического вытравливания соответствующего рисунка прикрепляют к растянутой на раме сетке из нержавеющей стали.

4) Жесткие металлические трафареты, получаемые методом травления, состоят из биметаллической пластины, в нижнем

слое которой с помощью соответствующего травителя создают необходимый рисунок, а в верхнем слое, над участками, на которые в соответствии с рисунком должна поступать паста, вытравливают набор сквозных отверстий.

Применение жестких трафаретов вместо гибких металлических (у которых полученный травлением рисунок точно не совпадает с расположением ячеек сетки) позволяет уменьшить допуски на размеры линий, поскольку при их изготовлении перед проведением операции травления рисунки верхней и нижней частей биметаллической пластины точно совмещают с помощью микроскопа. Металлические трафареты имеют больший срок службы, чем эмульсионные, причем наиболее долговечны жесткие металлические трафареты, получаемые методом травления.

Для равномерного поступления пасты из трафарета необходимо, чтобы при рабочем ходе ракеля его нижний край перемещался параллельно трафарету. Еще одно важное условие при проведении печати состоит в том, что лезвие ракеля должно быть изготовлено из материала, химически инертного по отношению к обычно применяемым растворителям. К таким материалам относятся неопрен, полиметан и политетрафторэтилен. Согласно рекомендациям, угол между лезвием ракеля и трафаретом должен составлять 45°, однако при определенных условиях к лучшим результатам приводит использование затупленного лезвия из относительно мягкого материала.

Давление ракеля на трафарет должно быть таким, чтобы его прохождение через участки, не содержащие пасты, не вызывало повреждения тонкой пленки, закрывающей ячейки сетки. Усилие, которое необходимо приложить к ракелю, зависит от натяжения сетки и зазора между трафаретом и подложкой, и его величина обычно не превышает 54 Н. Избыточное усилие приводит к образованию оттисков с неровными краями и может вызвать деформацию трафарета при выходе ракеля за пределы подложки.

2.3.3.1с. Качество оттисков. Качество оттисков в значительной степени зависит от реологических параметров пасты, таких, как вязкость, поверхностное натяжение и способность к тиксотропному восстановлению структуры. Эти параметры влияют на смачивание пастой поверхности подложки и трафарета и, следовательно, на количество пасты, выделяющейся из ячеек на подложку в процессе печати.

Наиболее важными характеристиками оттиска являются толщина пленки и четкость рисунка. Для получения оттисков малой толщины необходимы следующие условия: 1) низкая вязкость пасты, 2) высокое давление ракеля, 3) большая скорость перемещения ракеля, 4) узкий зазор между трафаретом и подложкой, 5) небольшой угол между лезвием ракеля и трафаретом, 6) использование ракеля с лезвием из твердого мате-

риала. Если какие-либо из этих условий не выполняются, то толщина пленки возрастает.

Оттиски, имеющие неоднородную толщину по длине подложки, образуются при 1) неравномерном перемещении ракеля, 2) непараллельном расположении трафарета и подложки, 3) недостаточном количестве пасты на трафарете и 4) узком зазоре между трафаретом и подложкой. Оттиски неоднородной толщины по ширине подложки получают при 1) непараллельном расположении трафарета и подложки, 2) недостаточном количестве пасты на трафарете, 3) слабом давлении ракеля на трафарет и 4) износе лезвия ракеля. Использование пасты с очень высокой вязкостью также приводит к образованию неоднородных слоев.

Неровные края линий, наличие участков, не заполненных пастой, или ее растекание снижают четкость рисунка. Неровные края оттиска являются следствием 1) износа трафарета, 2) износа лезвия ракеля, 3) недостаточного давления ракеля и 4) грубого поверхностного рельефа подложки. Не заполненные пастой участки подложки образуются при 1) засорении ячеек сетки, 2) высокой вязкости пасты, 3) недостаточно большом давлении ракеля, 4) использовании твердого или изношенного лезвия ракеля, 5) малом угле между лезвием ракеля и трафаретом и 6) чрезмерно высокой скорости перемещения ракеля. Растекание пасты вызывают 1) ее очень низкая вязкость, 2) недостаточно широкий зазор между трафаретом и подложкой, 3) малая скорость перемещения ракеля, 4) износ лезвия ракеля, 5) избыточное давление ракеля на трафарет, 6) загрязнение трафарета и 7) слабое натяжение сетки трафарета.

2.3.3.1d. Процесс отжига. В процессе дальнейшей обработки оттисков можно выделить четыре стадии: соединение частиц пасты, сушку, удаление органического связующего и отжиг при высокой температуре.

Свеженапечатанный рисунок состоит из множества отдельных точек, положение которых соответствует открытым ячейкам трафарета. При выдержке подложки в течение нескольких минут в обычных условиях происходит слияние частиц пасты и образуется сплошная ровная пленка. Время, необходимое для соединения частиц, зависит от состава пасты. При использовании металлических трафаретов, не содержащих ячеек, дополнительного времени для получения сплошной пленки не требуется.

Просушивание слоя пасты, нанесенной методом трафаретной печати, которое сопровождается выделением ее наиболее летучих компонентов, обычно проводится при температурах от 70 до 150 °С в течение 15...30 мин. Для получения высококачественных пленок необходим тщательный контроль процесса сушки. При неправильно выбранных параметрах этого процесса возможно образование таких дефектов, как пузыри, раковины

и трещины, которые приводят к разрушению пленки. Для сушки часто применяют небольшие печи или инфракрасные лампы, хотя наилучших результатов можно достичь при использовании низкотемпературной туннельной печи с резистивным или радиационным нагревом, снабженной конвейером. В процессе сушки необходимо проводить вентиляцию печи.

Значительное количество органических материалов, обычно испаряющихся из пасты при сушке, можно быстро удалить при относительно низкой температуре (~400 °C) посредством насыщения пасты углеродом и кислородом. В связи с этим термообработку проводят в окислительной атмосфере. Органическое связующее полностью выделяется из пасты на первом этапе заключительного процесса отжига.

Отжиг осуществляют в многозонной туннельной печи. Ее температурный профиль должен обеспечивать необходимую продолжительность выдержки образцов при низкой температуре для того, чтобы полностью удалить органическое связующее.

На втором этапе отжига температуру повышают до ее наибольшего значения, которое может достигать 1000 °C. Стекло, входящее в состав пасты, расплавляется, и образующаяся стеклообразная масса соединяет частицы вещества пленки, а также обеспечивает ее соединение с поверхностью подложки. Возможность получения пленки с необходимыми свойствами зависит от характера химических реакций, протекающих в высокотемпературной зоне печи. Для получения высококачественных пленок требуется точный контроль температурного режима.

2.3.3.2 Химические основы процесса

Химические реакции, протекающие в процессе отжига, в общем виде можно описать следующей схемой:

Реактивы→Промежуточные продукты→Конечные продукты

Скорость реакций зависит от концентраций реактивов, промежуточных и конечных продуктов реакций, от физического состояния реактивов, состава окружающей среды, продолжительности и температуры отжига. Для паст специализированного назначения основная часть перечисленных параметров имеет фиксированные значения. Двумя переменными параметрами, с помощью которых можно регулировать течение реакции, являются продолжительность и температура процесса. Скорость реакции может быть выражена соотношением

$$\text{скорость реакции} = A \exp(-B/T).$$

Здесь A и B — постоянные величины, а T — абсолютная температура.

Реакции, протекающие в процессе отжига, классифицируют следующим образом: 1) реакции между компонентами пасты,

2) реакции между компонентами пасты и материалом подложки, 3) реакции между компонентами пасты и веществами, содержащимися в печи, 4) реакции между компонентами различных паст, находящихся в контакте друг с другом [105].

К реакциям, происходящим между компонентами пасты, относятся реакции между 1) металлами, которые являются основными составляющими пасты, 2) металлами и связующими, постоянно присутствующими в пасте, 3) металлами и связующими, которые впоследствии будут удалены из пасты, 4) компонентами постоянно присутствующих связующих и 5) связующими обоих видов.

Вещества, содержащиеся в атмосфере печи, могут взаимодействовать с металлами или их соединениями, а также со связующими обоих видов.

При создании многослойных покрытий или нанесении одного покрытия (например, токоведущей шины) поверх другого (которое может представлять собой печатную структуру, состоящую из полупроводника, диэлектрика и пленочного резистора) во время отжига возможно взаимодействие компонентов прилегающих друг к другу пленок. Типичным примером такого процесса является диффузия металлической фазы проводящей пленки в резистор.

2.3.3.3 Характеристики пасты

Пасты, применяемые для получения толстых пленок, обычно содержат: 1) основной компонент, который должен присутствовать в металлической, резисторной, диэлектрической или полупроводниковой пленке в виде тонкоизмельченного порошка; 2) связующее вещество, представляющее собой тонкоизмельченную стеклянную фритту; 3) органическую суспензию; 4) органический растворитель.

Состав пасты выбирается исходя из того, какими свойствами должен обладать конечный продукт (окончательно сформировавшаяся пленка); при этом имеется широкий выбор промышленно выпускаемых паст для получения проводящих, резисторных и диэлектрических слоев. Полупроводниковые пасты пока не изготовляются в промышленном масштабе, и их применение ограничено. В табл. 2.8 приведены наиболее важные характеристики паст, используемых для получения электропроводящих и полупроводниковых пленок.

2.3.4. Химическое осаждение из паровой фазы

Первые попытки практического применения метода химического осаждения из паровой фазы относятся к началу XIX в., когда для очистки и осаждения кремния осуществляли реакцию восстановления четырехфтористого или четыреххлористого

Таблица 2.8. Основные характеристики технологии изготовления пленок, обусловленные свойствами некоторых электропроводяших (*а*) и полупроводниковых (*б*) паст

а

Характеристики	Основные компоненты пасты			
	Au	Pt/Au	Pd/Au	Pd/Ag
Оптимальная температура отжига, °C	850	850	850	850
Слоевое сопротивление, Ом/квадрат	0,005 . . . 0 01	0,08 . . . 0,1	0,04 . . . 0,1	0,01 . . . 0,03
Возможность пайки	Отсутствует	Очень хорошая	Очень хорошая	Очень хорошая
Адгезия с проволокой с кристаллом	 Очень высокая »	 Высокая »	 Высокая »	 Высокая Нет адгезии
Ширина получаемых линий, мкм	130 . . . 380	130 . . . 380	130 . . . 380	130 . . . 380
Стоимость	Высокая	Наиболее высокая	Высокая	Наименее высокая

б

Характеристики	Основные компоненты пасты	
	CdTe	CdS
Состав пасты	CdTe (2,5 M) + $CdCl_2$ (массовая доля 1 %) + пропиленгликоль	CdS (2 M) + $CdCl_2$ (массовая доля 5 %) + $GaCl_2$ (легирующая примесь, массовая доля 0,3 %) + + пропиленгликоль
Оптимальная температура отжига, °C	720	630
Удельное сопротивление, Ом·см	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-2}$
Размер зерен, мкм	~10	~10

кремния с помощью натрия или калия [106]. Возросшее внимание к методу химического осаждения из паровой фазы в тридцатые годы нашего столетия было вызвано возможностью его использования для получения тугоплавких соединений, в том числе карбидов, нитридов, силицидов, боридов и оксидов металлов, а также сульфидов, селенидов, теллуридов, интерметаллических соединений и сплавов. Результатом экспериментов по эпитаксиальному выращиванию полупроводниковых материалов явилось широкое признание метода химического осаждения из паровой фазы, позволяющего получать полупроводники в виде тонких слоев. Этот метод уже нашел применение для осаждения пленок различного типа, включая пленочные диэлектрики, проводники, резисторы, варисторы и ферриты.

Химическое осаждение из паровой фазы по существу состоит в том, что подложку подвергают воздействию паров одного или нескольких соединений либо воздействию реакционноспособных газов, часть которых, а возможно, и все составляющие паровой фазы являются компонентами осаждаемого вещества. Продукт химической реакции, протекающей вблизи подложки или на ее поверхности, выделяется в виде твердой фазы и конденсируется на подложке. Для активации химической реакции применяют тепловое воздействие, высокочастотное электромагнитное поле, свет или рентгеновское излучение, электрический дуговой разряд, электронную бомбардировку или используют подложки с каталитически активной поверхностью. Следует подчеркнуть, что морфология осаждаемого слоя в значительной степени зависит от типа химической реакции и способа ее активации. Если реакция происходит в газовой фазе (гомогенная реакция), то образуется рыхлый осадок, поэтому важно подобрать такие условия осаждения, при которых реакция протекает вблизи подложки или на ее поверхности (гетерогенная реакция).

Рост пленки при химическом осаждении из паровой фазы представляет собой процесс послойной конденсации атомов или молекул. Во многих чертах он аналогичен процессу роста пленки при использовании физических методов осаждения из паровой фазы, таких, как испарение или ионное распыление, поскольку в каждом из этих случаев пленка формируется из паровой фазы. Существенное различие между процессами химического и физического осаждения из паровой фазы состоит в том, что при химическом осаждении пленка образуется в результате гетерогенной химической реакции, когда не требуется, чтобы средняя длина свободного пробега молекул газа была бы более высокой или сравнимой с размерами камеры для осаждения. Тем не менее химическое осаждение из паровой фазы при необходимости можно осуществлять при низком давлении или в условиях высокого вакуума.

Наиболее важные преимущества метода химического осаждения из паровой фазы состоят в следующем: 1) поскольку насосы и другое вакуумное оборудование обычно не применяются, установка имеет относительно простую конструкцию, и ее можно быстро подготовить к следующему циклу осаждения с целью получения новой пленки; 2) процесс осаждения можно проводить с высокой скоростью; 3) при получении пленок химических соединений легко регулировать их состав; 4) довольно простыми способами можно осуществлять легирование пленок, контролируя количество вводимой примеси; 5) возможно осаждение многокомпонентных сплавов; 6) осаждение тугоплавких материалов проводится при более низкой температуре по сравнению с вакуумным испарением; 7) возможно выращивание эпитаксиальных слоев с высокой степенью совершенства структуры и низким содержанием примесей; 8) покрытия могут наноситься на объекты сложной конфигурации; 9) непосредственно перед процессом осаждения возможно проведение химического газового травления подложек.

Однако данный метод имеет ряд недостатков, к которым относятся: 1) высокая сложность (с точки зрения термодинамики и кинетики реакций) процессов, происходящих при осаждении пленки, и их недостаточное понимание; 2) необходимость нагрева подложки до более высокой температуры, чем при физическом осаждении пленок из паровой фазы; 3) высокая токсичность, взрывоопасность и коррозионная активность реакционных газов, используемых в процессе осаждения, и продуктов химических реакций; 4) возможность взаимодействия коррозионно-активных паров с подложкой, осаждаемой пленкой или материалами, из которых изготовлено оборудование, а также внедрение в растущую пленку в виде примесей летучих продуктов химических реакций, протекающих в процессе осаждения; 5) ограниченный выбор материалов подложки вследствие возможности диффузии, сплавления и протекания на поверхности подложки химических реакций при высокой температуре; 6) трудности в осуществлении контроля осаждения однородной пленки; 7) как правило, отсутствие возможности маскирования подложки.

В последующих разделах будут рассмотрены характерные особенности процесса химического осаждения из паровой фазы. Подробное изложение этих вопросов можно найти в исчерпывающих обзорах по данному методу осаждения пленок [107, 108].

2.3.4.1 Химические аспекты

Для проведения химического осаждения из паровой фазы можно использовать любую химическую реакцию с участием реакционноспособных паров одного или нескольких видов, в ре-

зультате которой образуется вещество в твердой фазе. В некоторых случаях при достаточно высокой температуре в реакции может участвовать и подложка. Так, например, на кремниевых и алюминиевых подложках при воздействии окислительной атмосферы образуются слои соответственно SiO_2 и Al_2O_3. Выбор типа химической реакции для практического осуществления проводится с учетом свойств подложки и особенностей реакции. Помимо этого нужно принимать во внимание, что в действительности процесс протекания реакции может быть довольно сложным, сопровождающимся образованием (в соответствии с кинетикой реакции) промежуточных продуктов. Особенности кинетики реакции зависят от ряда факторов, среди которых наиболее существенными являются скорости потоков газов, их парциальное давление, температура осаждения, температурный профиль подложки, природа материала и поверхностные свойства подложки.

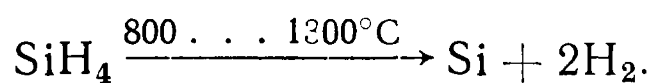
Химические реакции, используемые при химическом осаждении из паровой фазы, можно разбить на следующие группы: 1) реакции разложения, 2) восстановление галогенов с помощью водорода или металлов, 3) полимеризация, 4) транспортные реакции. Ниже приводится их краткое описание.

2.3.4.1a. Разложение. При подведении достаточно большого количества энергии используемое для осаждения пленки газообразное соединение, которое пропускается над подложкой или находится в адсорбированном состоянии на ее поверхности, разлагается, а образующееся твердое вещество конденсируется на подложке. Эта реакция может быть записана в виде



$$\text{AB (паровая фаза)} \rightleftarrows \text{A (твердая фаза)} + \text{B (паровая фаза)}.$$

Исходными веществами для проведения реакций такого типа служат как органические, так и неорганические соединения с ионной или ковалентной связью. В качестве примера можно привести следующую типичную реакцию разложения:



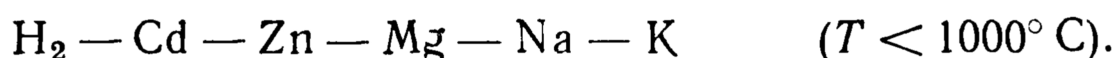
$$SiH_4 \xrightarrow{800\ldots1300\,°C} Si + 2H_2.$$

Процесс разложения, называемый также пиролизом, может быть высокотемпературным, требующим нагрева подложки до температуры выше 600 °С, и низкотемпературным, осуществляемым в диапазоне температур от комнатной до 600 °С. При высокой температуре разлагаются галогениды металлов, в частности йодиды. К соединениям, которые разлагаются при низкой температуре, относятся гидриды металлов, карбонилы металлов, сложные карбонильные соединения, основная часть металлоорганических соединений, борогидриды металлов и некоторые из наиболее неустойчивых галогенидов металлов и карбонилгалогенидов.

При проведении пиролиза в условиях низкого давления паров или при получении большого количества продуктов реакции разложения подложку необходимо нагревать до более высокой температуры. Повышение температуры подложки благоприятно сказывается на качестве кристаллической структуры, стехиометрии, степени чистоты и адгезии осаждаемого слоя.

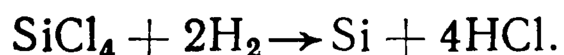
Несмотря на простоту процесса разложения, могут возникнуть определенные проблемы, связанные с образованием нескольких нелетучих остаточных продуктов реакции, таких, как углерод (входящий в состав карбонильных и металлоорганических соединений), бор (из борогидридов) и оксиды (из кислородсодержащих соединений). При электронной бомбардировке, применяемой для активации процесса разложения, происходит превращение адсорбированных на поверхности подложки различных силиконовых масел в SiO и SiO_2, которые содержат включения, представляющие собой компоненты органических соединений [109].

2.3.4.1в. Восстановление. Процесс восстановления можно рассматривать как процесс разложения какого-либо соединения при участии еще одного реакционноспособного вещества. В этом случае осаждение пленки происходит при более низкой температуре по сравнению с температурой пиролиза первого компонента. В качестве восстановителя применяют водород или пары металла, в то время как осаждаемое вещество может входить в состав галогенидов металлов, карбонилгалогенидов, оксигалогенидов и других кислородсодержащих соединений. В некоторых случаях при осуществлении пиролиза введение восстановителя в пары реакционноспособных веществ предотвращает нежелательную конденсацию оксидов или карбидов металлов совместно с осаждаемой пленкой. Скорость реакции восстановления при химическом осаждении из паровой фазы с использованием галогенидов металлов зависит от активности восстановителя и возрастает при переходе от одного элемента к другому в такой последовательности:



$$H_2 - Cd - Zn - Mg - Na - K \qquad (T < 1000^\circ C).$$

Однако при очень высокой активности восстановителя реакция в паровой фазе начинается преждевременно и осаждается рыхлая пленка. Характерным примером процесса химического осаждения из паровой фазы, основанного на реакции восстановления, является осаждение кремния из паров соответствующего галогенида при использовании в качестве восстановителя H_2 или Zn:



$$SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HCl.$$

Водород не относится к числу высокоактивных восстановителей, и его преимущество состоит в том, что в предварительно полу-

ченной смеси водорода с галогенидом металла преждевременной реакции восстановления не происходит.

Металлы, применяемые в качестве восстановителя, могут внедряться в осаждаемую пленку в виде примесей. Для того чтобы предотвратить этот процесс, количество используемого металла определяют, исходя из стехиометрического соотношения, и осаждение проводят при пониженном давлении паров. Если в процессе реакции металл, являющийся восстановителем, образует с галогеном соединение, которое оказывается менее летучим по сравнению с осаждаемым металлом (и поэтому может совместно с ним конденсироваться на подложке), то условия осаждения необходимо регулировать таким образом, чтобы давление образовавшегося галогенида было ниже давления его насыщенного пара при температуре осаждения. Что касается перечисленных выше металлов, которые применяются в качестве восстановителей, то их фториды, хлориды и бромиды (за исключением соединений с цинком), а также иодиды (за исключением иодидов цинка и магния) являются менее летучими соединениями, чем осаждаемые металлы, входящие в состав исходных галогенидов, причем наименьшей летучестью обладают фториды, а наибольшей — иодиды. Соединения щелочных металлов с галогенами менее летучи по сравнению с восстановленными металлами, содержащимися в исходных галогенидах. Поэтому наиболее благоприятные условия для осаждения обеспечивают иодиды, а щелочные металлы в наименьшей степени подходят для использования в качестве восстановителя.

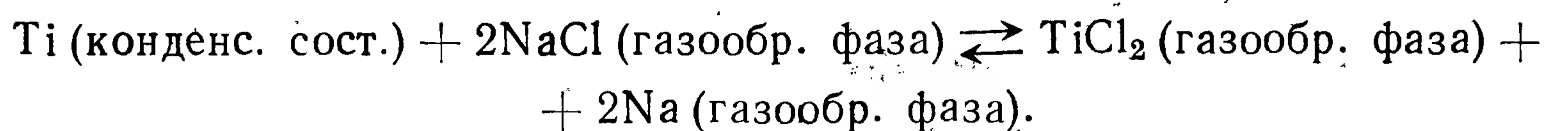
Для термической активации реакции восстановления может потребоваться сильный нагрев подложки. Однако при чрезмерно высокой температуре возможен пиролиз продуктов реакции замещения (таких, как галогеноводород), сопровождающийся обратной реакцией компонентов или травлением подложки.

2.3.4.1с. Полимеризация. При полимеризации органических соединений или органических и неорганических веществ происходит их превращение в мономеры, молекулы которых соединяются между собой под действием одного из следующих активационных процессов: 1) электронной или ионной бомбардировки, 2) облучения светом, рентгеновским излучением или γ-лучами, 3) электрического разряда в парах мономера, 4) каталитической реакции на поверхности подложки или поверхностной рекомбинации мономеров, имеющих свободные радикалы. Полимерные пленки могут быть получены посредством 1) конденсации паров мономера на подложке с одновременной или последующей активацией, 2) активации паровой фазы и осаждения полимеризовавшегося вещества на подложку или 3) осаждения на подложку каким-либо другим способом пленки мономера с последующей активацией процесса полимеризации.

По своим электрическим характеристикам полимерные пленки охватывают диапазон, обычно свойственный полупроводникам и диэлектрикам, и имеют ряд положительных качеств, таких, как отсутствие разрывов, прочное сцепление с подложкой, малые, механические напряжения и высокая пластичность.

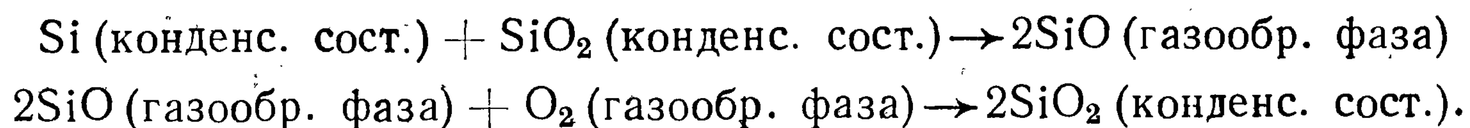
2.3.4.1d. Транспортные реакции. Проведение химической транспортной реакции связано с переносом вещества, обладающего относительно низкой летучестью, из зоны источника в зону подложки в потоке пара химически активного вещества, имеющего высокую летучесть. Реакция состоит из трех основных этапов: 1) превращения в результате химической реакции вещества источника в летучее соединение, 2) переноса пара к подложке, 3) разложение пара над подложкой и осаждения на ее поверхность материала источника.

Для осуществления транспортной реакции необходимо, чтобы при переносе вещества из зоны источника в зону подложки равновесие реакции смещалось в необходимом направлении. В качестве примера можно рассмотреть процесс перегонки с образованием промежуточного соединения



$$\text{Ti (конденс. сост.)} + 2NaCl\ \text{(газообр. фаза)} \rightleftarrows TiCl_2\ \text{(газообр. фаза)} + 2Na\ \text{(газообр. фаза)}.$$

Смещение равновесия реакции регулируется изменением температуры и давления пара. Следовательно, в зонах источника и подложки эти параметры должны быть различными. Другой способ смещения равновесия транспортной реакции связан с введением дополнительного реактива, восстанавливающего либо окисляющего вещество, содержащееся в потоке пара. Этот процесс протекает у поверхности подложки, на которую и осаждается образующееся соединение. Например, при переносе SiO_2 в потоке более летучего соединения SiO происходят следующие реакции:

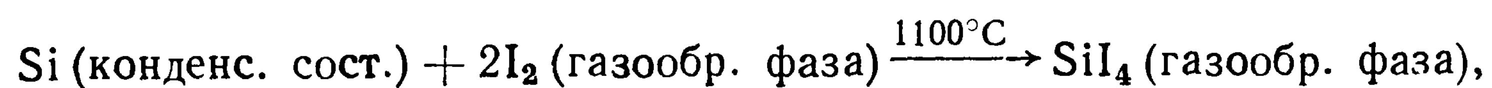


$$\text{Si (конденс. сост.)} + SiO_2\ \text{(конденс. сост.)} \rightarrow 2SiO\ \text{(газообр. фаза)}$$

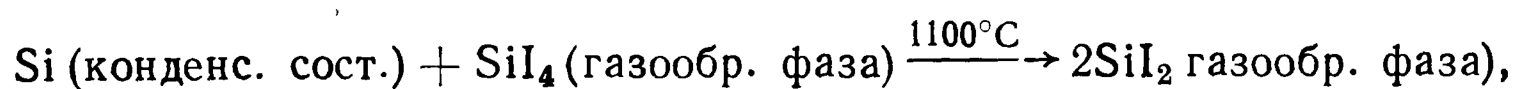
$$2SiO\ \text{(газообр. фаза)} + O_2\ \text{(газообр. фаза)} \rightarrow 2SiO_2\ \text{(конденс. сост.)}.$$

Среди различных химических транспортных реакций наиболее широко применяется реакция диспропорционирования, при этом чаще всего проводится диспропорционирование галогенидов. Перенос металла, находящегося в твердой фазе, сопровождается его химическим взаимодействием при высокой температуре с парами галогенида, в котором этот металл находится в высшей из характерных для него степеней валентности. В результате образуется летучий галогенид, имеющий более низкое валентное состояние, который, поступая в низкотемпературную зону системы, разлагается с образованием летучего галогенида металла в высшей степени валентности и твердой металлической фазы. Этот галогенид снова возвращается в высокотемпера-

турную зону системы, где размещается исходное вещество. Таким образом, данная система может работать по принципу замкнутого цикла. Ниже в качестве типичного примера рассмотрен процесс осаждения кремния в парах иода [110]:



$$\mathrm{Si\,(конденс.\ сост.)} + 2\mathrm{I_2\,(газообр.\ фаза)} \xrightarrow{1100^\circ C} \mathrm{SiI_4\,(газообр.\ фаза)},$$



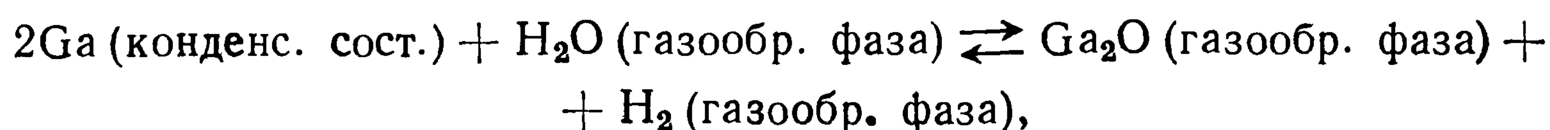
$$\mathrm{Si\,(конденс.\ сост.)} + \mathrm{SiI_4\,(газообр.\ фаза)} \xrightarrow{1100^\circ C} 2\mathrm{SiI_2\ газообр.\ фаза)},$$



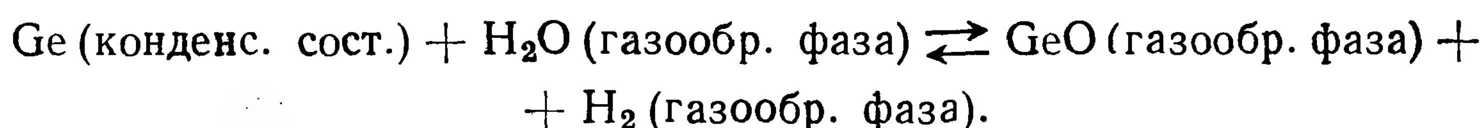
$$2\mathrm{SiI_2\,(газообр.\ фаза)} \xrightarrow{900^\circ C} \mathrm{Si\,(конденс.\ сост.)} + \mathrm{SiI_4\,(газообр.\ фаза)}.$$

Дополнительное преимущество процесса осаждения с применением транспортной реакции состоит в возможности очистки исходного вещества при условии, что давление паров иодидов основных загрязняющих примесей, содержащихся в материале источника, значительно отличается от давления паров осаждаемого вещества (это условие выполняется для трех рассмотренных выше реакций).

Транспортные реакции происходят в тех случаях, когда прямая реакция является окислительной, а обратная — восстановительной:



$$2\mathrm{Ga\,(конденс.\ сост.)} + \mathrm{H_2O\,(газообр.\ фаза)} \rightleftarrows \mathrm{Ga_2O\,(газообр.\ фаза)} + \mathrm{H_2\,(газообр.\ фаза)},$$



$$\mathrm{Ge\,(конденс.\ сост.)} + \mathrm{H_2O\,(газообр.\ фаза)} \rightleftarrows \mathrm{GeO\,(газообр.\ фаза)} + \mathrm{H_2\,(газообр.\ фаза)}.$$

Можно отметить, что транспортные реакции позволяют проводить газовое травление (например, германия или кремния парами HCl [111, 112] и Al_2O_3 фторированными углеводородами [98]) для устранения загрязнений и поврежденного слоя поверхности подложки перед осаждением эпитаксиальных пленок, а также для утоньшения слоя конденсата с целью получения тонкой пленки [108].

2.3.4.2 Физические аспекты

2.3.4.2а. Типы систем. Основные функции систем химического осаждения тонких пленок из паровой фазы состоят в следующем: 1) генерация химически активных паров; 2) подвод, контроль расхода и продолжительности поступления в реактор разбавителя и реакционноспособных газов; 3) подвод энергии для активации реакции, в результате которой образуется тонкая пленка необходимого материала; 4) выведение из высокотемпературной зоны побочных продуктов реакции и их нейтрализация.

Существуют различные типы систем химического осаждения из паровой фазы, от очень простых лабораторных установок

до сложных, полностью автоматизированных промышленных реакторов, снабженных электронными системами управления и вычислительной техникой. Существуют системы осаждения как замкнутого типа, в которых химически активные вещества полностью регенерируют и используются повторно, так и открытого типа, требующие постоянного подвода извне материала источника извлечения продуктов реакции.

Наиболее важной частью системы химического осаждения из паровой фазы является реактор. Реакторы можно классифицировать по следующему принципу: 1) низкотемпературные реакторы, применяемые при температурах ниже 500 °С и нормальном давлении; 2) высокотемпературные реакторы, используемые при температурах, превышающих 500 °С, и нормальном или пониженном давлении. В соответствии с характером течения газа и принципом действия низкотемпературные реакторы в свою очередь подразделяются на четыре основных класса: 1) проточный реактор с горизонтальным расположением трубы; 2) ротационный вертикальный реактор периодического действия; 3) реактор непрерывного действия, в котором поток предварительно смешанных газов пропускается через диспергирующую пластину с крупными отверстиями; 4) реактор непрерывного действия с раздельными потоками разбавленного азотом кислорода и гидрида основного вещества, направляемыми к подложке через патрубки, которые обеспечивают ламинарное течение газов. Высокотемпературные реакторы подразделяются на 1) реакторы с «горячими стенками», применяемые в том случае, когда процесс осаждения является экзотермическим, и 2) реакторы с «холодными стенками», используемые при проведении эндотермических реакций. Различные типы реакторов подробно рассмотрены Керном и Бэном [114].

Для получения высококачественных пленок с воспроизводимыми свойствами необходим точный контроль параметров процесса осаждения, среди которых наиболее важными являются: 1) температура внутри реактора (одно- или многозонного), 2) количество и химический состав всех газов или паров, поступающих в реактор, 3) моменты времени, когда необходимо изменить энергетические характеристики системы или химический состав среды, 4) давление газов. Температура измеряется либо с помощью термопар, либо пирометрически. Выходной сигнал датчика температуры поступает в терморегулятор, который поддерживает температуру на определенном уровне с погрешностью от ± 1 до ± 5 °С. Скорость потока газа определяется и регулируется расходомером-ротаметром или электронным датчиком контроля массы. Ротаметр имеет класс точности 5, а электронный расходомер — 2. При использовании электронных расходомеров возможно создание автоматизированных систем осаждения с программным управлением и получение с их

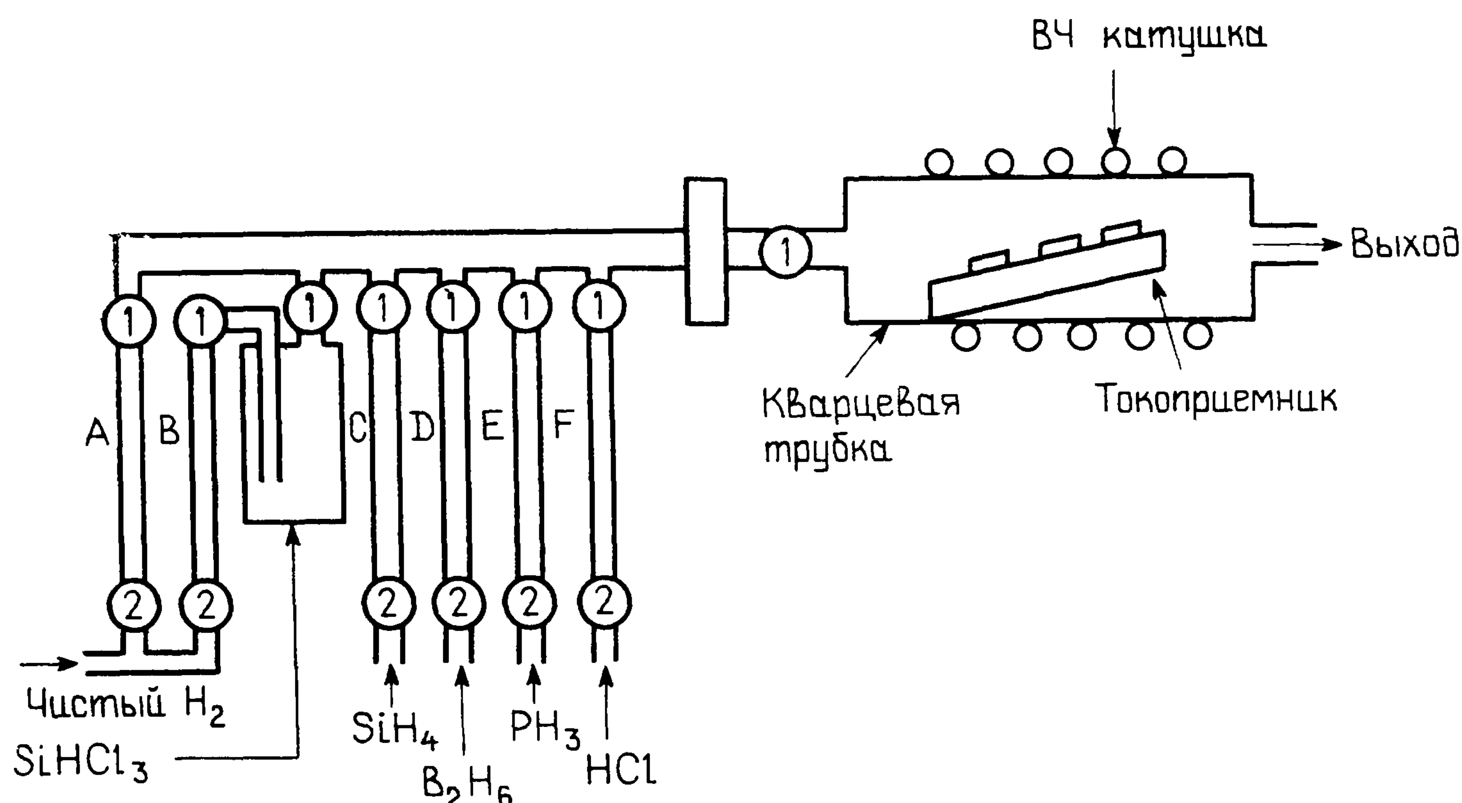


Рис. 2.18. Блок-схема системы для химического осаждения из паровой фазы, применяемая для изготовления тонкопленочных кремниевых солнечных элементов [115].

1 — перекрывающие вентили, *2* — дозирующие вентили, A, B, C, D, E, F — расходомеры.

помощью сложных тонкопленочных структур при точном контроле состава и толщины осаждаемых слоев, которые зависят от концентрации газообразных реагентов и продолжительности процесса.

Активация химических реакций чаще всего осуществляется термическим методом. Подложку при этом нагревают с помощью наружной печи или же используют какой-либо внутренний источник тепла. Для нагрева подложки через нее пропускают электрический ток (если она изготовлена из проводящего материала), подложку помещают на пластину с высоким сопротивлением или на токоприемник, нагреваемый индукционным методом, применяют инфракрасные излучатели или мощные лампы накаливания, а также проводят электронную бомбардировку. Токоприемники обычно изготовляют из графита, покрытого плотным слоем карбида кремния. Для изготовления трубы реактора используют плавленый кварц.

На рис. 2.18 приведена схема системы химического осаждения из паровой фазы, применяемой для получения структур с p—n-переходом на основе кремния [115].

Керн и Бэн [114], анализируя процессы химического осаждения тонких неорганических пленок из паровой фазы, отмечают, что, несмотря на большие успехи в разработке и создании реакторов, необходимо их значительное усовершенствование для сокращения потребления химических реактивов и энергии, уменьшения тепловых потерь и повышения степени полезного использования реактивов.

2.3.4.2b. Термодинамика и кинетика реакций. На основе законов термодинамики могут быть рассчитаны основные параметры процесса осаждения, которые позволяют определить предельное теоретическое количество осажденного вещества и парциальные давления всех компонентов паровой фазы при конкретных экспериментальных условиях. Однако изучение термодинамических характеристик процессов не дает информации о скорости протекания реакций при химическом осаждении из паровой фазы. Кроме того, при расчете термодинамических параметров система считается химически равновесной, что может не соответствовать действительности. Тем не менее такие расчеты полезны для оценки возможности осаждения пленок с использованием тех или иных реакций.

Изменение свободной энергии ΔG_r^0 термодинамической системы в результате химической реакции можно рассчитать с использованием соотношения

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_f^0 \,(\text{продукты реакции}) - \sum \Delta G_f^0 \,(\text{реактивы}),$$

где ΔG_f^0 — свободная энергия химического соединения. Величину ΔG_r^0 можно представить в виде

$$-\Delta G_r^0 = 2{,}3\, RT \lg k_p,$$

где k_p — термодинамическая константа равновесия, связанная с парциальными давлениями P_i компонентов системы соотношением

$$k_p = \prod_{i=1}^{n} P_i \,(\text{продукты реакции}) / \prod_{i=1}^{n} P_i \,(\text{реактивы}).$$

Для определения параметров многокомпонентных и многофазных систем в условиях термодинамического равновесия при химическом осаждении пленок из паровой фазы применяется оптимизационный метод [116] или метод [117], основанный на решении нелинейных уравнений. В первом случае свободная энергия G системы, содержащей m компонентов в газообразной и твердой фазах, представляется в виде

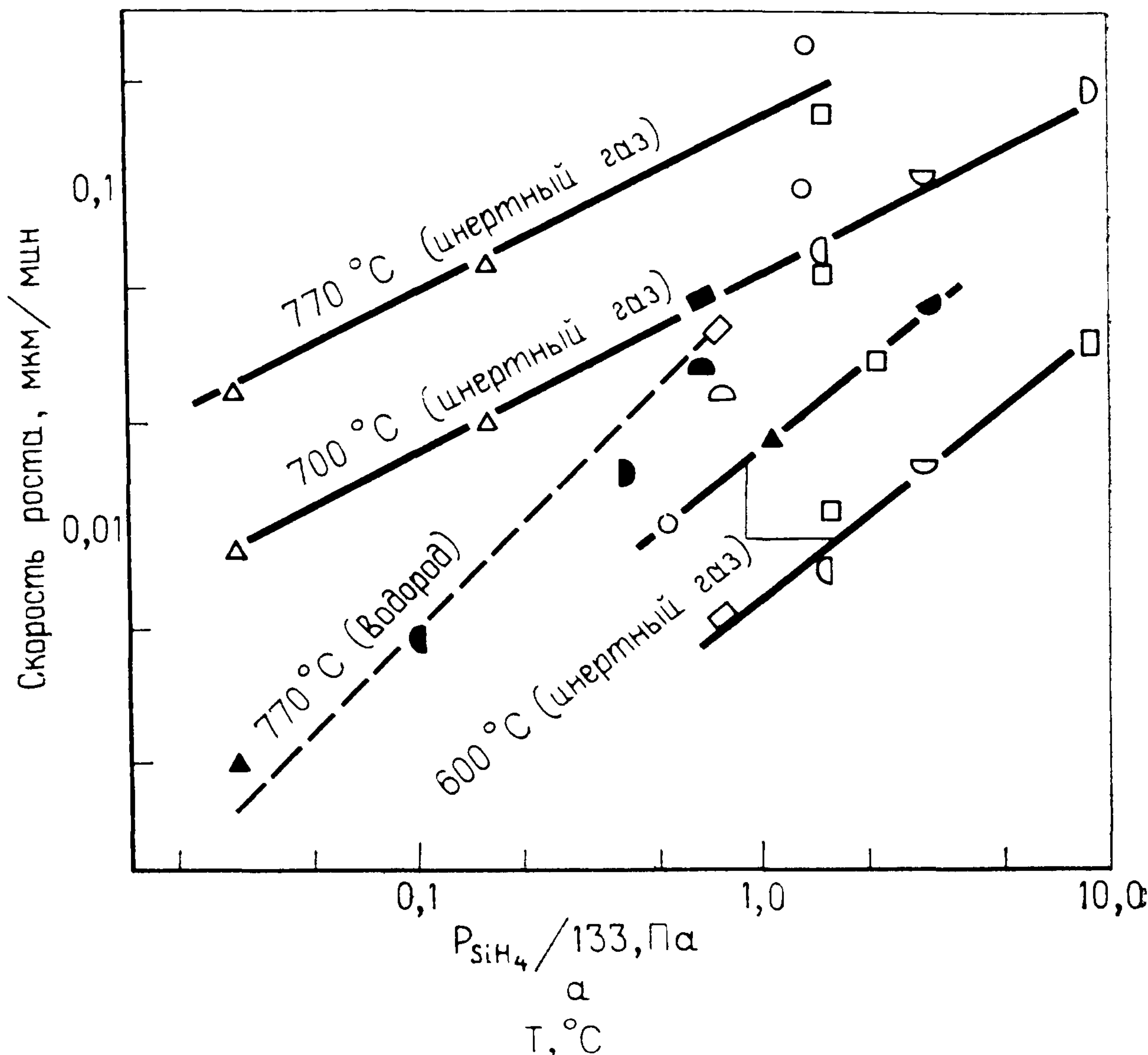
$$G = \sum_{i=n_i}^{m} \left(n_i^g \Delta G_{f_{ig}}^0 + RT \ln P + 2T \ln \frac{n_{ig}}{N_g} \right) + \sum_{i=1}^{s} \left(n_i^s \Delta G_{f_{is}}^0 \right),$$

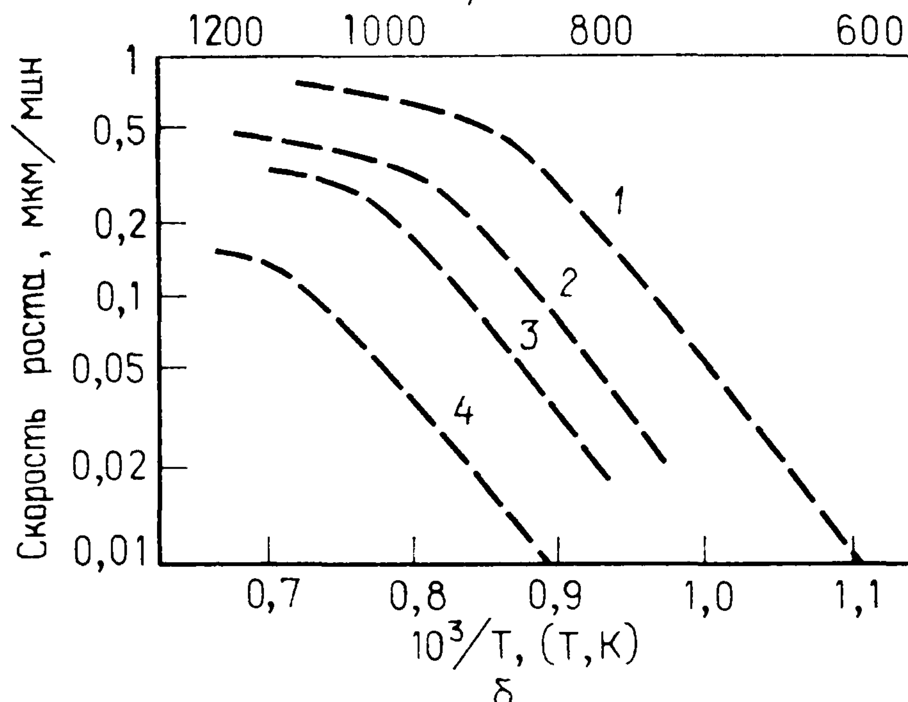
где n_i^g и n_i^s — количество молей различных компонентов соответственно газообразной и твердой фазы, N_g — общее количество молей газообразных веществ, P — общее давление, $\Delta G_{f_i}^0$ и $\Delta G_{f_{is}}^0$ — свободные энергии соответственно газообразных и твердых веществ при температуре осаждения. Оптимизационные расчеты позволяют найти набор значений n_i, при которых величина G минимальна. С помощью специальной программы

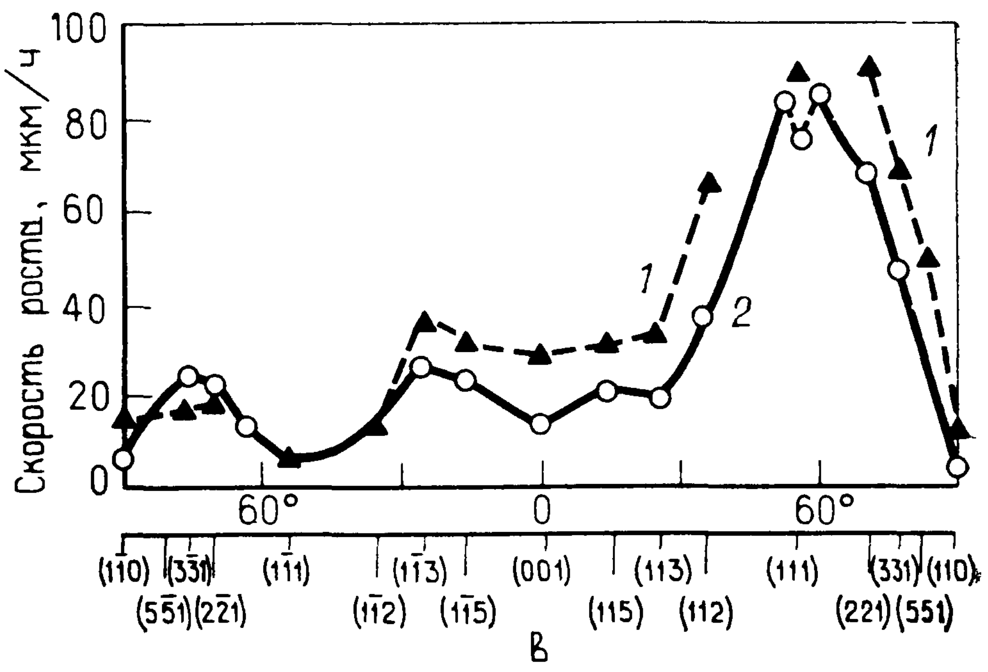
[116] для ЭВМ можно рассчитать состав газообразной и твердой фаз в состоянии равновесия при заданных параметрах процесса осаждения, таких, как температура, давление и концентрация исходных веществ. Второй метод определения параметров системы связан с выводом и решением (с помощью ЭВМ) системы *m* уравнений (обычно нелинейных), которые устанавливают количественную взаимосвязь между парциальными давлениями участвующих в реакции веществ и позволяют рассчитать их значения при определенных сочетаниях параметров процесса осаждения.

При протекании обычных гетерогенных реакций происходят следующие процессы: 1) диффузия реагентов к поверхности подложки, 2) адсорбция реагентов на поверхности, 3) химическое взаимодействие веществ, их поверхностная миграция и формирование кристаллической решетки, 4) десорбция продуктов реакции с поверхности, 5) диффузия продуктов реакции с поверхности. Наиболее медленный из указанных процессов определяет скорость реакции.

Перечислим факторы, которые влияют на скорость осаждения, степень однородности, состав и свойства пленок, получаемых методом химического осаждения из паровой фазы. 1) Температура подложки. На рис. 2.19, *а* и *б* в качестве примеров представлены зависимости скорости осаждения пленок Si от температуры подложки при использовании различных газообразных источников Si [118]. Неодинаковый характер температурной зависимости скорости осаждения при пониженных и повышенных температурах свидетельствует о том, что с изменением температуры подложки степень относительного влияния нескольких процессов, определяющих скорость осаждения пленки, меняется. Зависимость скорости осаждения от температуры подложки исследована и для полупроводниковых соединений [119, 120]. Следует отметить, что приведенные здесь температурные зависимости скорости осаждения не являются универсальными — при получении пленок других веществ, а также при изменении прочих параметров процесса характер этих зависимостей меняется. 2) Ориентация подложки. На скорость осаждения пленок значительное влияние может оказывать кристаллографическая ориентация подложки [121], как это показано на рис. 2.19, *в* для случая выращивания пленок GaAs. Наблюдаемые различия в скорости осаждения могут быть связаны с изменением плотности и геометрических параметров областей выхода дислокаций на поверхность подложки, количества и природы поверхностных химических связей, атомного состава различных кристаллографических плоскостей, количества и вида поверхностных дефектов, таких, как ступеньки, изломы, выступы и пустоты. Эти свойства поверхности влияют на адсорбцию, десорбцию, поверхностную подвижность и химиче-


Скорость роста, мкм/мин
0,1
0,01
770 °С (инертный газ)
700 °С (инертный газ)
770 °С (Водород)
600 °С (инертный газ)
0,1
1,0
10,0
P_{SiH_4}/133, Па
а


T, °C
1200
1000
800
600
Скорость роста, мкм/мин
1
0,5
0,2
0,1
0,05
0,02
0,01
1
2
3
4
0,7
0,8
0,9
1,0
1,1
10^3/T, (T, K)
б


Скорость роста, мкм/ч
100
80
60
40
20
0
1
2
60°
0
60°
в

скую активность частиц вещества. Кроме того, скорость роста и качество структуры пленок, получаемых химическим осаждением из паровой фазы, зависят от состояния поверхности подложки, например от наличия загрязнений, и характера поверхностного рельефа. 3) Парциальное давление реагентов. Соотношение между молярными концентрациями различных реагентов оказывает значительное влияние как на скорость осаждения, так и на свойства пленок. При этом существует тесная взаимосвязь между эффектами, вызываемыми изменением температуры подложки и концентрационного отношения реагентов [114]. 4) Состав и скорость потока газа-носителя. При очень высокой или очень низкой скорости потока газа осаждение пленки замедляется, а степень ее неоднородности повышается. Скорость осаждения существенно изменяется в зависимости от состава газа-носителя [114]. 5) Конфигурация реактора и температура стенок камеры. Динамика течения газа и, следовательно, скорость осаждения и однородность толщины пленки определяются точной формой и размерами реакционной камеры, а также каналов для ввода и вывода газов.

Керн и Рослер [122] провели исследование зависимости скорости роста и свойств пленок фосфорно-силикатного стекла при низкотемпературном химическом осаждении из паровой фазы от различных параметров процесса осаждения и полученные результаты, позволяющие оценить влияние каждого из параметров на свойства пленок, представили в графической форме.

2.3.4.2с. Методы легирования и многокомпонентные материалы. Поскольку при химическом осаждении из паровой фазы введение примесей в полупроводниковую пленку осуществляется в процессе ее роста, получаемые профили распределения примесей могут иметь любую требуемую форму, которая в данном случае не определяется законами диффузии. При осаждении в замкнутой системе легированных полупроводников и слоев многокомпонентных полупроводниковых сплавов [108, 114] происходят легирование или сплавление материала источника с необходимым примесным веществом и транспортная химическая реакция, в которой участвуют как основной, так и легирующий материалы. Однако в системе такого типа для получения определенного распределения примеси можно использовать только заранее предусмотренный материал; кроме того, нельзя провести замену одного легирующего материала другим в процессе

Рис. 2.19. Зависимости скорости роста пленок Si при химическом осаждении из паровой фазы от парциального давления SiH_4 при использовании различных газов-носителей [118] (*а*); зависимости скорости осаждения пленки Si от температуры подложки при использовании SiH_4 (*1*), SiH_2Cl_2 (*2*), $SiHCl_3$ (*3*) и $SiCl_4$ (*4*) [118] (*б*); зависимости скорости осаждения GaAs от кристаллографической ориентации подложки при температуре подложки 750 °С (*1*) и 755 °С (*2*) [121] (*в*).

осаждения. Системы открытого типа более удобны для осуществления легирования благодаря возможности дополнительного введения примесей в реактив, содержащий осаждаемое вещество. Существующие методы легирования по своей основе близки методам химического осаждения из паровой фазы соединений, смесей, сплавов или твердых растворов. Ниже мы кратко рассмотрим эти методы.

Осаждение соединений, сплавов или легированных материалов связано с получением исходной смеси паров строго определенного состава при использовании нескольких испарителей и независимом контроле количества испаряемого вещества каждым из них. Однако регулировать состав газовой смеси довольно трудно. Метод получения газовой смеси, обеспечивающий более точный контроль отношения концентраций ее компонентов, состоит в следующем. Длинную трубу наполняют смесью исходных веществ (которые обычно имеют разное давление паров), а затем нагреватель плавно перемещают вдоль трубы, начиная от конца, наиболее близко расположенного к реакционной зоне, и полностью испаряют находящийся в трубе материал [108]. Для получения газовых смесей применяют также дискретное испарение.

Существует еще один метод испарения веществ сложного состава, при использовании которого необходимое относительное содержание компонентов пара устанавливается автоматически благодаря тому, что соединение или смесь, являющиеся источниками осаждаемого вещества, помещают в испаритель небольшого размера и в процессе термического испарения количество соединения или смеси пополняют таким образом, чтобы их объем оставался постоянным. Этот метод называют методом испарения из постоянного источника [108].

В некоторых случаях для получения паров вещества над поверхностью нагретого металла или его соединения пропускают газообразный галоген с использованием газа-носителя (для переноса Br_2 и I_2) или без него (поток Cl_2). Важно отметить, что при осуществлении транспортной реакции одновалентных металлов недостаточно точный контроль температуры, скорости потока газа и состояния поверхности подложки не оказывает существенного влияния на ход реакции, в то время как при осаждении металлов, имеющих различную валентность, определенную степень их окисления можно обеспечить лишь при точном контроле параметров процесса осаждения.

2.3.4.3 Морфология пленок, получаемых химическим осаждением из паровой фазы

В зависимости от природы материала подложки и состояния ее поверхности, условий осаждения, а также вида и концентрации примесей пленки, получаемые химическим осаждением из

паровой фазы, могут значительно отличаться по характеру микроструктуры и быть пористыми и плотными, аморфными и монокристаллическими (при эпитаксиальном росте), рыхлыми и механически прочными.

Обычно, как и при физическом осаждении из паровой фазы, при высокой температуре подложки и небольшой плотности пара образуются пленки, состоящие из крупных кристаллитов, при низкой же температуре подложки и высокой плотности пара осаждаются аморфные и микрокристаллические слои. Необходимо отметить, что характерные особенности указанной закономерности обусловливаются составом взаимодействующих паров, природой материала подложки, скоростью потоков пара и видом примесей.

Морфология пленок, полученных химическим осаждением из паровой фазы, в значительной степени зависит от характера процесса зародышеобразования на ранних стадиях роста пленки. Филби и др. [123] отмечали, что относительно высокая скорость образования зародышей способствует получению слоев с гладкой поверхностью, в то время как при высокой скорости роста зародышей в поперечном по отношению к плоскости подложки направлении образуются пленки, поверхность которых содержит плоскости скола и ступеньки. Качество поверхности эпитаксиальных пленок может также зависеть от кристаллографической ориентации подложки [108].

Существенное влияние на процесс формирования микроструктуры осаждаемых пленок оказывает температура подложки. При очень низких температурах образуются микрокристаллические, аморфные или пористые слои. При повышении температуры осаждения размер зерен и плотность пленок увеличиваются. Очень высокая температура способствует быстрому росту зерен. Однако в этом случае сплошность пленок ниже по сравнению с покрытиями, осаждаемыми при низкой температуре.

Парциальное давление взаимодействующих паров влияет на скорость осаждения пленки и, следовательно, на размер зерен. По мере увеличения скорости осаждения структура пленок может изменяться от столбчатой (при низкой скорости) до пористой (при высокой скорости осаждения) [124].

2.3.4.4 Виды пленок, получаемых химическим осаждением из паровой фазы

2.3.4.4а. Полупроводники. Существует большое количество публикаций по различным вопросам, связанным с химическим осаждением из паровой фазы полупроводниковых пленок. Детальное обсуждение данных работ выходит за рамки этой книги, однако характерные особенности наиболее важных про-

цессов, применяемых при химическом осаждении из паровой фазы, с указанием тех полупроводниковых материалов, которые используют в фотоэлектрических приборах, суммированы в табл. 2.9. Рассмотрим очень кратко особенности процесса осаждения некоторых наиболее важных полупроводниковых материалов.

Для получения кремния обычно применяют силан и различные хлорсиланы. Преимущество использования силана состоит в том, что осаждение можно проводить при низких температурах. Однако применение относительно дешевых хлорсиланов обеспечивает более высокую скорость роста пленок вследствие повышенной температуры осаждения. Получаемые пленки Si имеют эпитаксиальную монокристаллическую, поликристаллическую или аморфную структуру. В качестве материалов для подложек при выращивании кремниевых пленок используют различные виды кремния, от монокристаллического до поликристаллического металлургического, а также графит, нержавеющую сталь, сапфир и кварц.

Для осаждения полупроводниковых соединений [114] III—V групп периодической системы, в частности GaAs, AlAs, GaSb, InP, InAs, GaP и GaN, применяют гидриды, хлориды и металлорганические соединения. При получении трехкомпонентных сплавов, таких, как $Ga_xIn_{1-x}P$ или $GaAs_{1-x}P_x$, точный контроль ширины запрещенной зоны материалов осуществляют путем изменения состава, характеризуемого параметром x. Методом химического осаждения из паровой фазы можно также создавать четырехкомпонентные сплавы [114], например $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, имеющие необходимые значения ширины запрещенной зоны и параметров кристаллической решетки.

Пленки соединений II—IV групп осаждают [114] с использованием химической реакции между парами металла и гидридами элементов VI группы, при этом в процессе газотранспортной реакции пары соединений II—VI групп переносятся с помощью HCl или HBr, а гидриды элементов VI группы взаимодействуют с металлорганическими соединениями, содержащими диэтиловые или диметиловые группы.

Прозрачные проводящие оксидные пленки, а именно пленки SnO_2, In_2O_3, VO_2, V_2O_3, V_2O_5, SnO_2, легированного Sb, и In_2O_3, легированного Sn, получают с помощью гидролиза хлоридов металлов или пиролиза металлорганических соединений.

2.3.4.4b. Металлы. Химическое осаждение металлов и их сплавов сопровождается следующими процессами: 1) термическим разложением, или пиролизом металлорганических соединений, происходящим, как правило, при низких температурах; 2) восстановлением с помощью водорода галогенидов металлов, оксигалогенидов, карбонилгалогенидов и других кислородсодержащих соединений; 3) восстановлением гидридов метал-

Таблица 2.9. Исходные вещества для получения методом химического осаждения из паровой фазы различных материалов, применяемых в солнечных элементах [4]

Полупроводник	Исходные вещества	Температура осаждения, °C	Кристаллическая структура[1]	Материал подложки
Si	$SiCl_4$, H_2	1200	Э	Пластина монокристаллического Si
Si	$SiCl_2H$, H_2	1150	Э	То же
Si	$SiCl_2H_2$; H_2	1100	Э	»
Si	SiH_4, H_2	1050	Э	»
Si	SiH_4, He	900	Э	»
Si	SiH_4, H_2	960	Э	Сапфир
Si	SiH_4, H_2	960	Э	Шпинель
Si	SiH_4, N_2 или H_2	700 ... 900	П	SiO_2
Si	$SiCl_3H$ в H_2	900 ... 1000	П	Графит, металлы
Si	SiH_4	600 ... 700 (низкое давление)	П	Структуры диэлектрик — проводник
Ge	$GeCl_4$, H_2	600 ... 900	Э	Сапфир, шпинель
Ge	$(CH_3)_4Ge$, H_2	700 ... 1000	Э	То же
Ge	GeH_4, H_3	600	Э	»
SiC	$SiCl_4$, толуол, H_2	1100	П	Пластина монокристаллического Si
SiC	$SiCl_4$, гексан, H_2	1850	Э	То же
AlAs	Al, HCl, AsH_3, H_2	1000	Э	GaAs
AlAs	$(CH_3)_3Al$, AsH_3, H_2	700	Э	GaAs
CdSe	Cd, H_2Se, H_2	700	Э	CdS,
CdSe	$(CH_3)_2Cd$, H_2Se, H_2	600	Э	Сапфир
GaAs	Ga, $AsCl_3$, H_2	760	Э	GaAs
GaAs	Ga, HCl, AsH_3, H_2	725	Э	GaAs, Ge
GaAs	$(CH_3)_3Ga$, AsH_3, H_2	700	Э	Шпинель
InP	In, PCl_3, H_2	650	Э	InP
InAs	$(C_2H_5)_3In$, AsH_3, H_2	675	Э	Сапфир
InAs	HCl, AsH_3, H_2	700	Э	InAs
AlGaAs	$(CH_3)_3Al$, $(CH_3)_3Ga$, AsH_3, H_2	700	Э	GaAs, сапфир
GaAsP	Ga, HCl, AsH_3, PH_3, H_2	750	Э	Ge, GaAs

[1] А — аморфная, М — монокристаллическая, П — поликристаллическая, Э — эпитаксиальная

Продолжение

Полупроводник	Исходные вещества	Температура осаждения, °С	Кристаллическая структура[1]	Материал подложки
GaAsP	Ga, $AsCl_3$, PCl_3, H_2	800	Э	GaAs
GaAsSb	Ga, HCl, AsH_3, SbH_2, H_2	700	Э	GaAs
GaInP	Ga, In, HCl, PH_3, H_2	700	Э	GaAs
GaInAs	Ga, In, HCl, AsH_3, H_2	725	Э	GaAs
GaInAs	$(CH_3)_3Ga$, $(C_2H_5)_3In$, AsH_3, H_2	600	Э	GaAs
InAsP	In, HCl, AsH_3, PH_3, H_2	700	Э	InAs
GaInAsP	Ga, In, HCl, PH_3, AsH_3, H_2	650	Э	InP
ZnS	Zn, H_2S, H_2	825	Э	GaAs, GaP
ZnS	$(C_2H_5)_3Zn$, H_2S, H_2	750	Э	Сапфир
ZnS	ZnS, HCl, H_2	800	Э	GaAs
ZnSe	Zn, H_2Se, H_2	890	Э	GaAs, сапфир
ZnSe	ZnSe, HBr, H_2	550	Э	GaAs, Ga
ZnSe	$(C_2H_5)_2Zn$, H_2Se. H_2	750	Э	Сапфир, BeO
CdS	Cd, H_2S, H_2	690	Э	GaAs, сапфир
CdS	$(CH_3)_2Cd$, H_2S, H_2	475	Э	Сапфир
CdTe	Cd, Te, He	700 . . . 960	П	Углерод
CdTe	$(CH_3)_2Cd$, $(CH_3)_2Te$, H_2	500	Э	Сапфир, шпинель, BeO
SnO_2	$(C_4H_9)_2Sn$, $(OOCH_3)_2$, O_2, H_2O, N_2	420	А	Si, кварц, стекло
SnO_2 : Sb	$(C_4H_9)_2Sn$, $(OOCH_3)_2$, $SbCl_5$, O_2	450	А	То же
In_2O_3 : Sb	Хелатное соединение In, $(C_4H_9)_2Sn$, $(OOCH_3)_2$, H_2O, O_2, N_2	500	А	»
V_2O_3, VO_2, V_2O_5	$(C_5H_7O_2)_1V$, N_2 O_2	400	П	Стекло, сапфир, кварц
ZnO	$(C_3H_5O_2)_2Zn$	500 . . . 600	А	Металлы
		650	М	»
n_2O_3	$(C_5H_7O_2)_3In$	450 . . . 550	А	»
		630	М	»

[1] А — аморфная, М — монокристаллическая, П — поликристаллическая, Э — эпитаксиальная

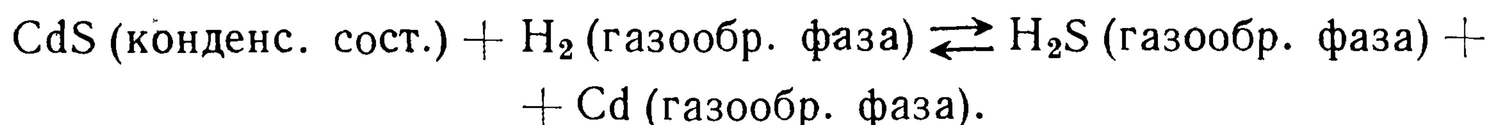
лов находящимися в паровой фазе более активными металлами-восстановителями; 4) транспортной химической реакцией.

2.3.4.4с. Диэлектрики. В большинстве случаев метод химического осаждения из паровой фазы в отличие от других методов осаждения позволяет получать более высококачественные диэлектрические пленки, которые применяются как оптические покрытия, покрытия для пассивации поверхности, изоляционные покрытия в многослойных структурах, как маски при проведении диффузии и фототравления, а также как покрытия, предотвращающие коррозию.

2.3.4.5 Газотранспортные реакции в квазизамкнутом объеме

Для выращивания эпитаксиальных пленок полупроводников и их соединений рядом исследователей [125, 126] осуществлялась химическая транспортная реакция в квазизамкнутом объеме. При использовании этого метода между близко расположенными (на расстоянии ~1 мм) источником и подложкой поддерживается определенная разность температур. В результате взаимодействия химически активного газа с веществом источника образуется летучее соединение, которое затем разлагается у поверхности подложки, и исходное вещество осаждается в виде тонкой пленки. Скорость роста пленки сильно зависит от кинетики процесса переноса активного газа, температуры источника и подложки, состояния поверхности подложки и, разумеется, термодинамических параметров химических реакций. Теоретический анализ процессов, происходящих при осаждении пленки, выполнен Бейли и др. [127].

С помощью этого метода осаждения Мэем [128] получены эпитаксиальные кремниевые пленки в условиях, когда перенос Si осуществляется парами I_2 с низким давлением, а источник имеет более низкую температуру, чем подложка. Куртис и Бран-нер [129] для эпитаксиального осаждения пленок CdS и GaAs, скорость роста которых составляла около 1 мкм/мин, применяли химические транспортные реакции, аналогичные реакции



$$\text{CdS (конденс. сост.)} + H_2 \text{ (газообр. фаза)} \rightleftarrows H_2S \text{ (газообр. фаза)} + \text{Cd (газообр. фаза)}.$$

Этим методом получены также эпитаксиальные пленки CdTe [130] и GaAs [131] при использовании в качестве газа-носителя водяного пара.

2.3.4.6 Плазменное осаждение

Плазменное осаждение, называемое также осаждением в тлеющем разряде, представляет собой, по существу, процесс химического осаждения из паровой фазы, осуществляемый

в плазме. С помощью плазмы тлеющего разряда (при постоянном токе или высокочастотном возбуждении) пары разлагают на составляющие, в результате взаимодействия которых образуется вещество осаждаемой пленки. Так, например, в процессе химической реакции между содержащимися в паре SiH_4 и NH_3 осаждается пленка Si_3N_4. Аналогичным образом при взаимодействии SiH_4 с парами H_2O образуется пленка Si. При разложении паров тетраэтилортосиликата формируется пленка SiO_x. Метод плазменного осаждения удобен для получения полимерных пленок сложного состава.

Наиболее интересной областью применения этого метода в настоящее время является осаждение пленок гидрогенизированного аморфного кремния для солнечных элементов, которое проводится в тлеющем разряде в атмосфере чистого или разбавленного аргоном силана SiH_4. Для осаждения пленок используется простая установка, в которой безэлектродный тлеющий разряд возбуждается внешним витком при частоте от 0,5 до 13,5 МГц. При давлении 13...27 Па и скорости потока SiH_4 (в стандартных условиях) 0,2...5,0 см^3/мин скорость осаждения пленки составляет 10...100 нм/мин. Степень однородности пленок гидрогенизированного аморфного кремния значительно повышается, если тлеющий разряд в SiH_4 создается между плоскопараллельными электродами (разряд постоянного тока) или с помощью конденсатора возбуждается высокочастотный разряд с частотой 13,56 МГц. Изменяя плотность катодного тока от 0,2 до 2,0 мА/см^2 в тлеющем разряде постоянного тока при давлении $SiH_4 \sim 133$ Па, можно осаждать пленки со скоростью 0,1...1,0 нм/мин. В тлеющем разряде, возбуждаемом высокочастотным полем, при давлении 0,7...33 Па и скорости потока SiH_4 (в стандартных условиях) 10...30 см^3/мин достижимы скорости осаждения пленок около 50 нм/мин. Состав пленок, в частности концентрация водорода, сильно зависит от характеристик разряда, давления SiH_4 и температуры подложки. При высоком давлении SiH_4 формируются пленки, имеющие островковую структуру. Пленки гидрогенизированного аморфного кремния представляют собой сплав Si с H_2, в котором атомное содержание H_2 достигает 50 %. Пленки, осаждаемые при температуре ниже 200 °С, содержат включения дигидрида и, возможно, тригидрида кремния. При температуре осаждения, превышающей 200 °С, водород присутствует в пленке, по-видимому, только в виде моногидрида кремния (включения SiH). Данные о наличии атомов или молекул водорода в междоузлиях отсутствуют. Пленки гидрогенизированного аморфного кремния можно легировать бором или фосфором при введении в газовую фазу паров B_2H_6 или PH_3.

2.3.5 Реакция замещения

Пленки сульфида меди можно получать с помощью поверхностной ионообменной реакции, или, иначе, реакции замещения, которая условно записывается в виде



$$CdY + 2CuX \rightarrow Cu_2Y + CdX_2,$$

где символом X обозначен атом галогена (Cl, Br или I), а символом Y — атом элемента VI группы (S, Se или Te). Этот процесс, называемый также упрощенно окунанием или мокрым[1] химическим процессом, связан с замещением иона Cd двумя ионами Cu. Реакции замещения используются для выращивания пленок Cu_2S [132] и Cu_2Te [133]. Продукт реакции CdX_2 удаляется промывкой в воде или метаноле.

Реакция обычно проводится в водном растворе в интервале температур от 90 до 100 °С. Для повышения растворимости CuX в раствор добавляют такие соли, как NaCl или NH_4Cl. Применяемые в качестве восстановителя гидразин или гидроксиламин предотвращают окисление ионов Cu^+. Реакцию проводят в инертной атмосфере, при этом над ванной создают защитный слой Ar или N_2. Некоторые авторы [134] для восстановления ионов меди помещают в ванну медные опилки. Сообщалось также [135] об использовании органического раствора вместо водного.

Типичный раствор для окунания, применяемый в нашей лаборатории для изготовления солнечных элементов на основе Cu_2S — CdS, имеет следующий состав:

CuCl (свежеприготовленный) — 4 г/л
NaCl — 6 г/л
pH = 3,0 (устанавливается с помощью HCl)
Температура ванны — 97 °С

Кинетика реакции замещения изучалась несколькими авторами, причем наиболее детально исследовался процесс получения Cu_2S. Значительное влияние на скорость реакции оказывает количество ионов меди в растворе, которое в свою очередь зависит от концентрации соли, концентрации NaCl, значения pH и от микроструктуры поверхности, на которой происходит реакция. Толщина образующегося слоя возрастает с увеличением продолжительности окунания при условии, что прочие параметры процесса не изменяются. Реакция протекает с большой скоростью, и при получении слоя Cu_2S толщиной 200 нм продолжительность окунания обычно составляет от 5 до

---

[1] В отличие от мокрого процесса аналогичный сухой химический процесс происходит в твердой фазе при напылении в вакууме на пленку, например, CdS слоя CuCl и одновременной (или последующей) термообработке для осуществления реакции замещения. — *Прим. ред.*

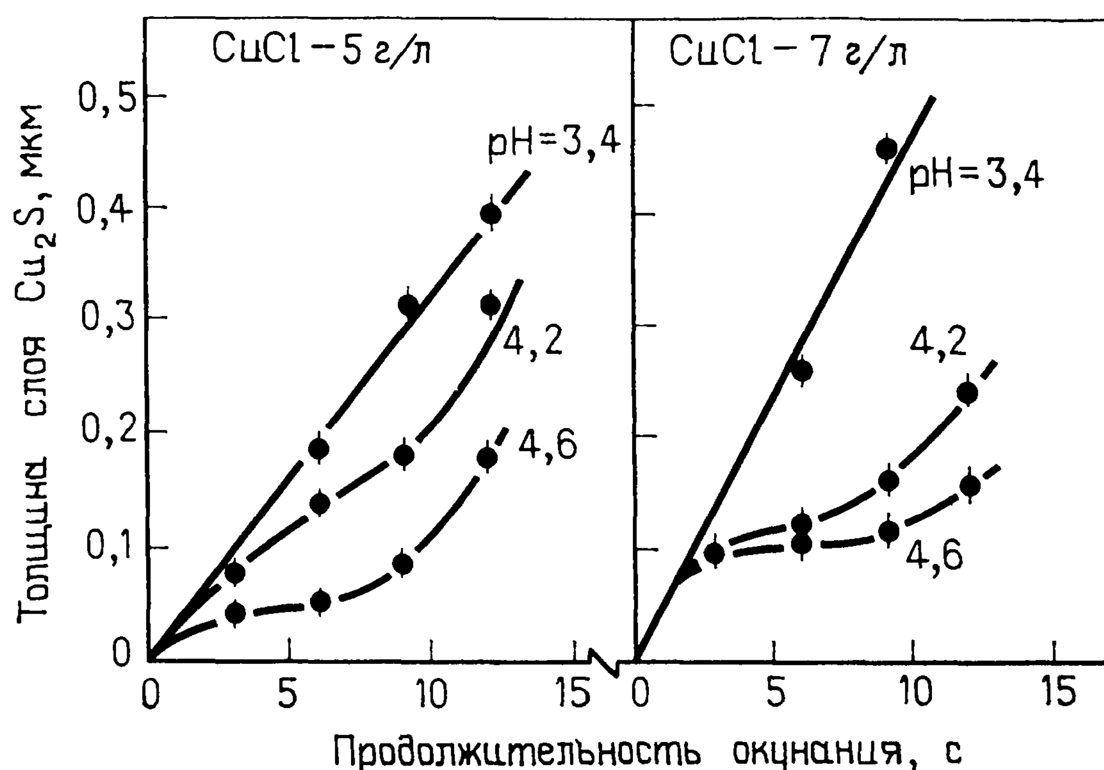


Рис. 2.20. Влияние различных параметров на процесс осаждения пленок Cu_2S, получаемых посредством окунания [137].

10 с. Скорость роста пленки зависит от вида галогена и повышается при замене атомов Cl на атомы Br и I в соответствии с последовательностью Cl→Br→I [136].

Поскольку реакция происходит в приповерхностной области, слой Cu_2S имеет такую же микроструктуру, как и исходный слой CdS. Сульфид меди может существовать в виде нескольких фаз с различным составом. Состав получаемого слоя зависит от скорости реакции и степени окисления ионов меди в растворе. Электрические и оптические свойства сульфида меди определяются главным образом его составом.

На рис. 2.20 в графической форме показано влияние различных параметров реакции на процесс роста пленок Cu_2S, получаемых посредством окунания [137].

Несмотря на то что мокрый метод, или метод окунания, широко применяется в производстве солнечных элементов, он имеет несколько недостатков, к которым относятся: 1) необходимость использования толстого (~25 мкм) исходного слоя CdS для предотвращения шунтирования элемента вследствие высокой скорости диффузии подвижных ионов Cu в областях слоя CdS, имеющих несовершенную структуру, к которым относятся, в частности, границы зерен; 2) неоднородность свойств слоя Cu_xS из-за резкого прерывания реакции при достижении необходимой толщины слоя; 3) наличие в слое Cu_xS после окончания реакции градиентов концентрации Cu и Cd; 4) отсутствие возможности регулировать состав слоя Cu_xS.

При проведении реакции замещения в твердой фазе указанные проблемы отсутствуют. Для осуществления этого процесса [138, 139], называемого часто сухим, на поверхность слоя CdS методом вакуумного испарения осаждают тонкую пленку CuCl.

Ее толщина выбирается с учетом необходимой толщины слоя Cu_2S. При нагреве пленок, образующих систему CuCl — CdS, между пленками происходит реакция в твердой фазе. Дас и др. [139] сообщали о получении пленок Cu_2S стехиометрического состава со структурой вюртцита или сфалерита, воспроизводящей структуру слоя CdS, при температуре реакции в интервале 200...250 °C. Данный процесс происходит преимущественно в поверхностном слое, и толщина Cu_2S с высокой точностью регулируется изменением толщины слоя CuCl. Поскольку в основе реакции, протекающей в твердой фазе, лежит диффузионный процесс [140] и ее можно проводить до получения полностью однородного состава [116], в образующемся слое сульфида меди градиенты концентраций Cd и Cu отсутствуют. Однако для образования слоя Cu_2S стехиометрического состава перед проведением реакции все виды ионов меди, присутствующие в CuCl, необходимо восстановить до нейтрального состояния. Испарение CuCl через прокладку из медной «шерсти» способствует восстановлению ионов меди. При другом способе проведения реакции в твердой фазе на поверхность CdS в первую очередь наносят тонкий слой Cu, а затем испаряют пленку CuCl [140].

2.3.6 Электролитическое осаждение

Химические процессы, происходящие при протекании электрического тока через электролит, носят название электролиза, а выделение на электродах в результате этих процессов какого-либо вещества называется электролитическим осаждением или электроосаждением.

Явление электролиза описывается двумя законами, сформулированными Фарадеем в 1833 г.: 1) масса выделившегося вещества прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит; 2) массы различных веществ, осажденных на электроде или удаленных вследствие их растворения при прохождении через электролит такого же количества электричества, прямо пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ.

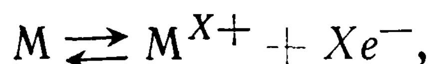
Объединенный закон электролиза математически можно представить в виде

$$W = IEt/F,$$

где W — масса (в граммах) осажденного вещества, I — ток (в амперах), E — химический эквивалент вещества (в граммах) и t — продолжительность процесса (в секундах). Величина F, называемая числом Фарадея и равная 96 485 Кл/моль, представляет собой заряд, который необходимо пропустить через раствор, чтобы вызвать осаждение ионов какого-либо вещества, количество которого численно равно его электрохимическому эквиваленту.

2.3.6.1 Процесс осаждения

При погружении металлического электрода в раствор содержащий ионы того же металла, устанавливается динамическое равновесие



$$M \rightleftarrows M^{X+} + Xe^{-},$$

где символом M обозначен атом металла. Разность потенциалов, возникающая между электродом и электролитом при отсутствии внешнего напряжения, называется электродным потенциалом.

В условиях динамического равновесия электрод приобретает определенный заряд, который притягивает ионы с зарядом противоположного знака, а также молекулы воды и удерживает их на границе раздела электрода и электролита за счет электростатического взаимодействия. При этом образуется так называемый двойной электрический слой; его внутренняя часть состоит в основном из диполей, образованных ориентированными молекулами воды, и распределенных между ними избирательно адсорбированных ионов, в то время как его наружный слой содержит ионы с зарядом противоположного знака по отношению к электроду. В процессе осаждения вещества ионы достигают электрода, а затем, перемещаясь по его поверхности, занимают устойчивое положение, и если они имеют сольватную оболочку, то одновременно с этим происходит отделение лигандов (молекул воды или комплексообразующих агентов), в результате чего ионы приобретают свойственный им заряд. В этих условиях протекает заранее предусмотренная электрохимическая реакция. Быстрое уменьшение концентрации ионов в двойном слое при осаждении вещества компенсируется непрерывным поступлением новых ионов из объема электролита. Перенос ионов в обедненную область обусловлен следующими процессами: 1) диффузией, связанной с наличием градиента концентрации ионов; 2) дрейфом под действием приложенного электрического поля; 3) протеканием в электролите конвекционных токов.

Существует ряд параметров процесса осаждения, изменение которых значительно влияет на условия роста и свойства получаемых пленок. 1) *Плотность тока.* Эта величина, согласно определению равная отношению общего тока к площади электрода, является одним из наиболее важных параметров, от которого зависят общие характеристики пленки, в том числе микроструктура, эффективность осаждения и скорость роста. Для каждого конкретного процесса осаждения оптимальный диапазон плотностей тока, обеспечивающих получение осадка с определенными свойствами, можно определить экспериментально. 2) *Характеристики электролитической ванны.* Важную

роль в процессе осаждения играет состав ванны. Основным параметром, определяющим процесс осаждения пленок, является состав электролита, который служит источником ионов, имеющих простую форму или образующих комплексное соединение. В зависимости от характера процесса осаждения (он может протекать на катоде или на аноде) значительное влияние на структуру образующейся пленки оказывают свойства либо анионов, либо катионов, причем это влияние усиливается, если на поверхности раздела электрода и электролита существуют избирательно адсорбированные ионы, образующие часть внутренней области двойного слоя. Молекулы некоторых органических соединений, содержащиеся во внутренней части двойного слоя, играют такую же роль, как и адсорбированные ионы. В некоторых случаях в ванну добавляют поверхностно-активные вещества, улучшающие смачивание поверхности катода электролитом, благодаря чему с поверхности удаляются пузырьки водорода и предотвращается коррозия, которая происходит при выделении водорода в процессе катодного осаждения. Если электролит не обладает достаточно высокой электропроводностью, в него вводят кислоты, щелочи или соответствующие соли, которые имеют высокую ионизирующую способность и позволяют изменять электропроводность электролита, а также регулировать pH ванны. Значением pH определяется общая электропроводность электролита с введенными в него добавками. Однако необходимо выбрать оптимальное значение pH, поскольку при очень низких pH будет происходить лишь выделение водорода, а при чрезмерно высоких pH осажденное вещество может содержать включения гидроксида. Температура ванны влияет на диффузию ионов, конвекционные токи, состав и устойчивость комплексных соединений, а также на процесс разложения добавок (если они применяются). 3) *Форма электрода.* Распределение тока по поверхности электрода и, следовательно, степень однородности осаждаемой пленки зависят от формы активного электрода. Более высокая плотность тока по краям электрода, а также на выпуклых участках поверхности, и более низкая — на участках, содержащих трещины и углубления, приводит к тому, что толщина пленки увеличивается по направлению к краям. 4) *Встречный электрод.* Встречный электрод, обычно непосредственно не участвующий в осаждении пленки, необходим для получения замкнутой электрической цепи. Однако в некоторых случаях он может использоваться для пополнения электролита ионами осаждаемого вещества. 5) *Перемешивание электролита.* Создавая в ванне с помощью внешнего перемешивающего устройства конвекционные токи, можно уменьшить вероятность возникновения концентрационного перенапряжения.

2.3.6.2 Области применения

2.3.6.2a. Электроосаждение металлов. Для получения контактов к солнечным элементам можно проводить электроосаждение различных металлов, в том числе Cu, Ag, Au, Rh и Pd. Серебро, как материал с исключительно высокой электропроводностью, в наибольшей степени подходит для изготовления контактов. Однако, учитывая способность серебра окисляться в атмосферных условиях, его защищают слоями Au или Rh.

Пленки электроосажденного индия часто используются в качестве источника акцепторной примеси при изготовлении транзисторов на основе Ge и GaAs [141—143].

2.3.6.2b. Электроосаждение сплавов [144]. Ионы благородных металлов осаждаются более эффективно по сравнению с ионами неблагородных металлов. Вследствие этого в процессе совместного осаждения металлов при получении сплавов необходимо, чтобы у поверхности раздела катода и электролита концентрация металла с меньшей химической активностью была значительно ниже. С этой целью используют электролитическую ванну, в которой относительная концентрация благородного металла меньше, чем его ожидаемая концентрация в осажденной пленке. При совместном осаждении двух металлов электродные потенциалы для ионов обоих видов должны иметь близкие значения (260 мВ).

В табл. 2.10 приведены типичные составы ванн и параметры процесса электролитического осаждения при получении различных металлов и сплавов, обычно применяемых в производстве солнечных элементов [144—146].

2.3.6.2c. Электроосаждение полупроводников. Пленки селенида и теллурида кадмия получают совместным осаждением на проводящие подложки кадмия и селена или кадмия и теллура. Для осаждения пленок CdSe на титановые подложки Хоудс и др. [147] применяли кислый раствор $CdSO_4$ и SeO_2 Данаэр и Лион [148] осаждали пленки CdTe при постоянном напряжении на электролитической ячейке, состоящей из двух секций, с использованием в качестве анолита 2*M* H_2SO_4, а в качестве католита — раствор, содержащий 0,01*M* H_2TeO_3, 1,5*M* H_2SO_4 и 0,22*M* $CdSO_4$; при осаждении применялись платиновый анод, титановый катод, а соединение секций осуществлялось с помощью переходной ячейки, наполненной солевым раствором агара в хлористом калии.

Баранским и Фосэтом [149] предложен новый способ получения на различных проводящих подложках тонких полупроводниковых пленок халькогенидов, таких, как CdS, HgS, PbS, Tl_2S, Bi_2S_3, Cu_2S, NiS, CoS и CdSe. Авторы использовали электролит, в состав которого входили соль соответствующего металла и сера или селен в элементарной форме, растворенные

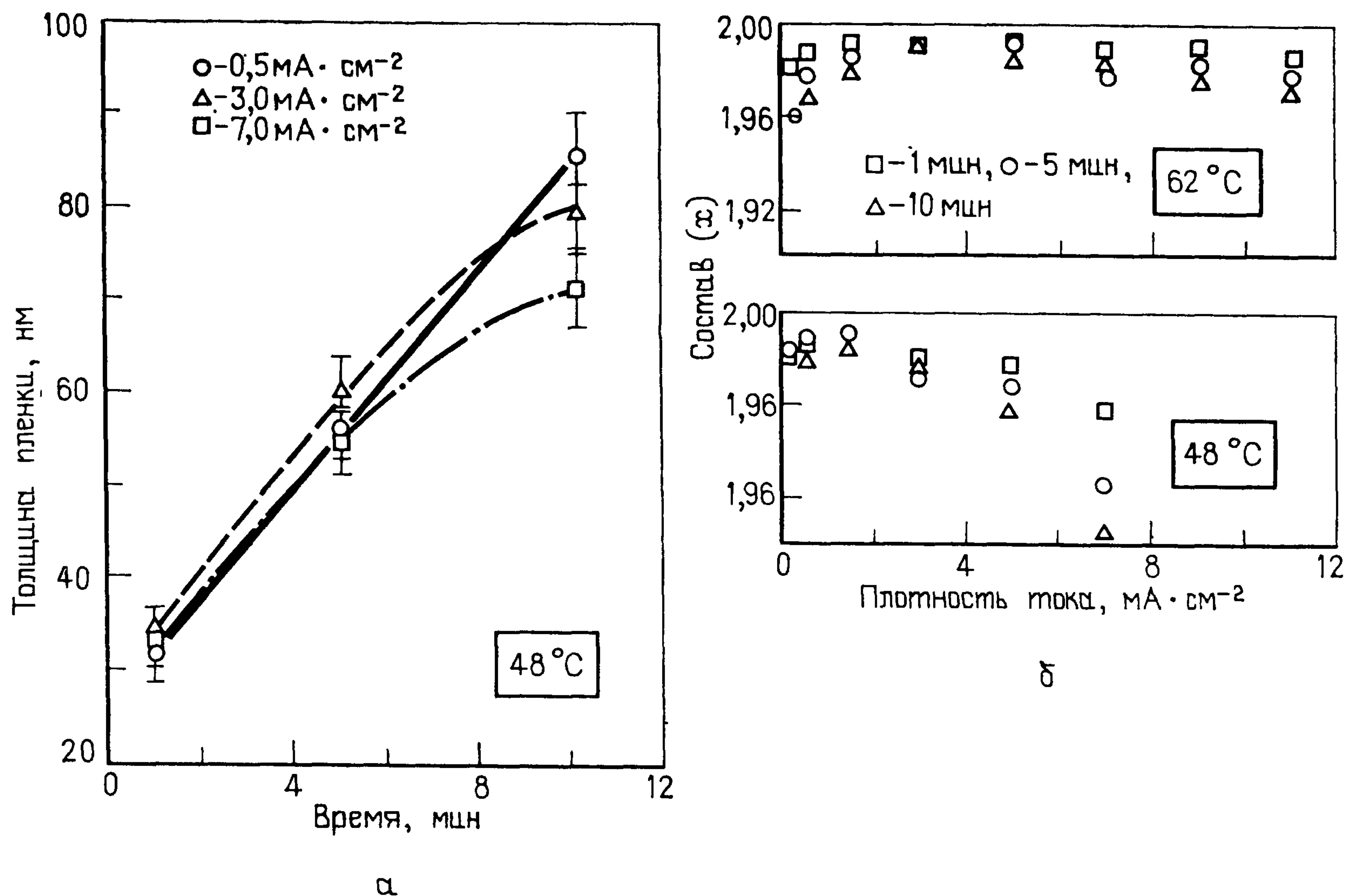


Рис. 2.21. Особенности процесса роста (*а*) и зависимость состава пленок Cu_xS, получаемых методом электроосаждения, от температуры и плотности тока при различной продолжительности процесса (*б*) [151].

в безводном растворителе, например в диметилформамиде, диметилсульфоксиде или этиленгликоле. Выделяющийся на катоде металл сразу же взаимодействует с растворенными серой или селеном, в результате чего образуется необходимый халькогенид.

Для создания солнечных элементов со структурой Cu_2S — CdS Накаяма и др. [150] проводили электроосаждение Cu_2S на керамическую пластину, покрытую слоем CdS. Процесс электроосаждения, сопровождающийся химической реакцией в поверхностном слое тонкой пленки CdS, был усовершенствован Саксена и др. [151], использовавшими простую электролитическую ячейку с медным анодом и катодом из CdS, а в качестве электролита применявшими $CuSO_4$. Авторы исследовали зависимость состава пленок сульфида меди от значения pH, концентрации электролита, температуры ванны и плотности катодного тока. Рис. 2.21 иллюстрирует ход процесса осаждения, а также зависимость состава пленок от температуры и плотности тока при использовании ванны типичного состава. При температуре 55...65 °C и плотности тока 2,5...5 мА/см^2 осаждаются пленки, состав которых в наибольшей степени приближается к стехиометрическому. Для объяснения особенностей процесса осаждения было выдвинуто представление о наличии двух конкурирующих реакций: химической ионообменной и электрохимиче-

Таблица 2.10. Типичный состав ванн и параметры процессов электро

Металл или сплав	Состав ванны: Компоненты		Количество вещества, г/л	Температура, °C
			Электролитическое	
Cu	CuCN NaCN или KCN Na_2CO_3	Цианистая ванна	15 23 15	41 ... 60
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Cu в свободном виде Серная кислота	Кислотная ванна	188 48 75	32 ... 43
	Cu^{2+} $(P_2O_7)^{4-}$ $(NO_3)^-$ Аммиак Ортофосфат	Пирофосфатная ванна	22 ... 38 150 ... 250 5 ... 10 1 ... 3 <70 ... 970	50 ... 60
Ag	AgCN Ag в свободном виде Общее количество KCN KCN в свободном виде K_2CO_3		30 ... 55 24 ... 44 50 ... 78 35 ... 50 15 ... 90	20 ... 28
Au	$KAu(CN)_2$ Au в свободном виде KCN K_2CO_3 K_2HPO_4 KOH	Щелочная ванна	6 ... 23,5 4 ... 6 15 ... 90 0 ... 30 0 ... 45 0 ... 30	25 ... 70
	$KAu(CN)_2$ Au в свободном виде KHO_2PO_4 Хелаты Дополнительный полировочный агент	Кислотная ванна	3 ... 23,5 2 ... 16 0 ... 100 10 ... 200 0 ... 10	40 ... 70
Сплав 60 % Sn, 40 % Pb	Олово Свинец HBF_4 Пептон		60 25 100 5.0	—
Pd	$Pd(NH_3)_4Br_2$ NH_3Br		30 45	50

литического и химического осаждения пленок металлов и сплавов

Плотность тока, А/дм²		Напряжение на ванне, В	pH	Отношение площадей анода и катода	Литература
Катод	Анод				
осаждение					
1,0 ... 3,2	0,5 ... 1,0	6	—	3 : 1	[144]
3 ... 5	1,7	—	—	—	[145]
1,1 ... 8,6 0,5 ... 2,5	2,2 ... 4,3 0,5 ... 1,5	1,4 ... 4	8,1 ... 8,4	1 : 1 ... 2 : 1	[146]
0,5 ... 1,5	—	—	—	—	[145]
0,2 ... 1	—	—	6 ... 8	—	»
0,1 ... 0,5	—	—	3 ... 6	—	»
3,2	—	—	—	—	[144]
4	—	—	9,2	—	»

Металл или сплав	Состав ванны			Температура, °С
	Компоненты		Количество вещества, г/л	
				Химическое
Ni	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ Гидрофосфит натрия ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) Гидроксиацетат натрия ($HOCH_2COONa$)	Кислотная ванна	30 10 50	90
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ Лимоннокислый натрий ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)	Щелочная ванна	30 10 84	90
Cu	NH_4Cl $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Виннокислый калий — натрий ($KNaC_4H_4O_6 \cdot H_2O$) NaOH Формальдегид		50 3,6 25 3,8 10	22
Pd	$PdCl_2$ NH_4OH (27 %) NH_4Cl $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$		2 160 мл/л 26 10	50
Au	KCN $KAu(CN)_2$ KOH KBH_4		13 5,8 11,2 21,6	75
Ag	AgCN NaCN NaOH Диметиламинборан ($(CH_3)_2NHBH_3$) Тиомочевина		1,34 1,49 0,75 2,0 $3 \cdot 10^{-4}$	55

Продолжение

Плотность тока, А/дм²		Напряжение на ванне, В	pH	Отношение площадей анода и катода	Литература
Катод	Анод				
осаждение					
—	—	—	4 . . . 6	—	[145]
—	—	—	8 . . . 10	—	»
—	—	—	—	—	[145]
—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	»

ской восстановительной. Преимущество данного метода перед другими методами получения пленок Cu_2S состоит в возможности более точного контроля процесса осаждения благодаря его большей продолжительности и исключению из числа реагентов нестабильных солей меди.

2.3.6.3 Химическое или автокаталитическое осаждение

Так же как и при электролитическом осаждении, в процессе химического осаждения происходит восстановление ионов металла с образованием осаждаемого вещества, однако в данном случае внешний источник энергии, генерирующий электроны, не применяется. Вместо этого для активации процесса осаждения используется каталитически активная поверхность, причем для дальнейшего протекания реакции необходимо, чтобы сам металл был катализатором. Наличие в растворе электронов, участвующих в реакции восстановления, обеспечивает восстановитель. Поскольку осаждаемые металлы должны обладать каталитической активностью, данный метод применим для получения пленок ограниченного числа металлов. В табл. 2.10 приведены типичные параметры процесса осаждения ряда металлов. Достоинства метода химического осаждения состоят в следующем: 1) возможно осаждение очень однородных пленок без утолщений по краям и на выпуклых участках подложки; 2) получаемые пленки обладают меньшей пористостью, чем электроосажденные пленки; 3) возможно осаждение пленок на непроводящие подложки после предварительной обработки, придающей их поверхности каталитическую активность.

2.3.7 Анодирование

Анодирование представляет собой разновидность процесса термического окисления, осуществляемого в электрическом поле [152]. Анод, изготовленный из металла, на который должно быть нанесено покрытие, погружают в кислородсодержащий электролит, в качестве которого может применяться водный или безводный солевой раствор, а также расплав соли. Осаждение можно проводить при постоянном напряжении [153] или постоянном токе. В первом случае при погруженни металла на продолжительное время в электролитическую ванну получают пленки воспроизводимой толщины, которая зависит от приложенного напряжения. Величину, равную отношению толщины пленки к приложенному напряжению, называют константой роста анодной пленки. В табл. 2.11 представлены константы роста анодной пленки для различных металлов. Недостаток процесса анодирования, осуществляемого при постоянном напряжении, состоит в том, что на начальных стадиях роста пленки необходимо обеспечить токи очень высокой плотности. Подобной проб-

Таблица 2.11. Состав электролитов и параметры процесса анодирования различных металлов и полупроводников

Материал анода	Состав и тип анодной пленки	Применяемый электролит	Плотность тока, мА/см²	Максимальное напряжение, В	Константа роста анодной пленки, нм/В	Напряженность поля, вызывающего пробой, В/см	Максимальная толщина пленки, мкм	Литература
Al	Al_2O_3 (пористый)	15 %-ная H_2SO_4 (21 °С)	8 ... 10	>350	1,36	$(1 \ldots 5)\cdot 10^6$	1,5	[160]
	Al_2O_3 (беспористый)	Борная кислота — 52,5 % Этиленгликоль — 43,4 % Аммонийгликоль — 3,6 % Дигидроортофосфат аммония — 0,5 % (указаны массовые доли веществ)	8 ... 10	>350	1,36	$(1 \ldots 5)\cdot 10^6$	1,5	[162]
Ta	Ta_2O_5	0,05 % H_3PO_4, 50 % этиленгликоль, вода	1,0	300	1,60	$5\cdot 10^6$	1,1	[160]
Cd	CdO	25 г/л KOH	0,05	~10	—	—	—	[161]
	CdS	1 M Na_2S (водный раствор)	—	—	—	$(1 \ldots 2)\cdot 10^6$	0,25	[159]
Bi	Bi_2S_3	1 M Na_2S, 0,05 M S	—	—	—	$(1 \ldots 2)\cdot 10^6$	—	[159]
Ge	GeO_2	Безводный ацетат натрия в ледяной уксусной кислоте	0,01 ... 0,03	5,0	—	$(1 \ldots 4)\cdot 10^6$	0,12	[160]
Si	SiO_2	0,04 M KNO_3, N-метилацетамид	7,0	560	0,35	$(2 \ldots 6)\cdot 10^7$	0,22	[157, 158, 160]
Zr	ZrO_2	0,1 M H_2SO_4 (0 °С)	10,0	—	1,2 ... 3,0	$(2 \ldots 4)\cdot 10^6$	—	[160]

лемы не возникает при проведении анодирования в режиме постоянного тока, когда толщина получаемой пленки прямо пропорциональна продолжительности процесса. Однако при увеличении толщины оксидной пленки падение напряжения на ней неизбежно возрастает. Предельные значения напряжения и, следовательно, толщины пленки достигаются к моменту ее пробоя. Предельная толщина пленок для различных металлов приведена в табл. 2.11.

Возможность получения сплошных пленок зависит от pH электролита. При очень высокой или очень низкой кислотности ванны пленки будут растворяться в процессе роста, что приведет к образованию пористой структуры [154]. При оптимальном значении pH сплошные анодные оксидные пленки могут быть получены на различных металлах, включая Al, Ta, Nb, Si, Ti и Zr. Конечная толщина пленки определяется видом металла, приложенным напряжением, температурой ванны и временем, в течение которого металл находится в электролите. Конечная толщина пленки, выращиваемой в режиме постоянного тока, зависит, в частности, от степени чистоты подложки и электролита, поскольку наличие примесей вызывает пробой пленки при более низком напряжении.

В настоящее время установлено, что при анодировании Ta, Al, Nb и Si ионы металла и кислорода обладают приблизительно одинаковой подвижностью. Что касается анодирования Zn, то рост анодной пленки обусловлен переносом ионов кислорода [155].

При анодировании образуются сплошные оксидные пленки аморфной структуры, повторяющие рельеф поверхности подложки.

Анодирование полупроводников играет важную роль в производстве приборов и применяется для очерчивания границ структуры и областей расположения *p*—*n*-переходов, пассивации поверхности полупроводниковых приборов и создания оксидных пленок для приборов со структурой металл — оксид — полупроводник. Анодирование Ge [156] и Si [157, 158] проводят для получения оксидов этих веществ. При анодировании Cd [159] и Bi в сульфидной ванне получают поликристаллические пленки соответственно *n*-CdS и *n*-Bi_2S_3. Процесс анодирования можно осуществлять как при постоянном напряжении, так и при постоянном токе.

В табл. 2.11 приведены составы электролитов и параметры процесса анодирования различных металлов.

2.3.8 Электрофорез

При проведении электрофореза на электроде осаждаются электрически заряженные частицы вещества, диспергированные в жидкой среде. Только что осажденные покрытия представляют

собой рыхлые пленки, механически не связанные с поверхностью подложки. Для получения плотных и механически прочных покрытий с высокой адгезией требуется их дальнейшая обработка. Обычно она включает уплотнение пленки под давлением и термообработку, при которой удаляются остатки суспензии и происходит спекание частиц пленки.

Электрофорез обеспечивает широкие возможности для осаждения как проводящих, так и непроводящих материалов, в том числе металлов, сплавов, солей, оксидов, тугоплавких соединений, полимеров и многослойных структур. Особые преимущества этого метода состоят в следующем: 1) практически любое порошкообразное вещество может быть осаждено на любую проводящую подложку; 2) даже при сложной форме подложки получаемая пленка однородна по толщине; 3) возможно осаждение очень толстых покрытий, причем данный метод обеспечивает прецизионный контроль толщины; 4) при совместном осаждении нескольких веществ можно регулировать их относительную концентрацию; 5) продолжительность периода осаждения очень мала и составляет, как правило, от нескольких секунд до нескольких минут; 6) отходы осаждаемого вещества отсутствуют.

2.3.8.1 Особенности метода

Теоретическое рассмотрение процесса осаждения проведено рядом исследователей [163—166]. При использовании данного метода требуется приготовление коллоидного раствора осаждаемого вещества. Частицы, образующие дисперсную фазу, получают либо путем измельчения крупнозернистого порошка с образованием частиц, имеющих размеры, характерные для коллоидов (от 1 до 500 нм), либо посредством соединения очень мелких частиц, обычно ионов или молекул, в более крупные образования необходимого размера. В первом случае для получения мелких частиц вещества диспергированный в растворителе порошок (после его предварительного просеивания для отделения частиц необходимого исходного размера) дробят с помощью шаровой мельницы. В качестве дисперсионной среды применяют органические растворители, например ацетон или метиловый, этиловый и пропиловый спирты. Для того чтобы измельченные частицы порошка разделить в соответствии с их размерами на фракции, суспензии дают возможность отстояться в течение определенного времени, рассчитываемого с помощью закона Стокса. Частицы необходимого размера выделяют из жидкой фазы путем центрифугирования, а затем полученный порошок соединяют с другим растворителем для приготовления коллоидного раствора, используемого при электрофорезе. Частицы, смешанные с растворителем, самопроизвольно приобретают электрический заряд.

Во втором случае частицы необходимого размера получают с помощью химической реакции непосредственно в растворителе. Таким способом легко приготовить коллоидные растворы разнообразных веществ, в том числе металлов, таких, как Cu, Ag и Au, неметаллов, например S и Se, сульфидов, гидроксидов и гидратов оксидов.

При любом способе получения коллоидного раствора в него можно вводить поверхностно-активные вещества, изменяющие зарядовое состояние частиц. Иногда для стабилизации коллоида добавляют небольшое количество полимера. Если связующее вещество, входящее в растворитель, осаждают совместно с порошком, то необходимо применять специальные растворители. Следует отметить, что с помощью электрофореза можно осаждать частицы, размер которых достигает 20 мкм.

Допустимая концентрация коллоидных растворов для электрофореза изменяется в широких пределах. Оптимальная концентрация выбирается с учетом площади подложки и необходимой толщины пленки, при осаждении которой должно произойти истощение раствора.

При использовании смеси коллоидов проводят совместное осаждение веществ, при этом относительное содержание частиц в образующейся на электроде пленке обычно не отличается от их содержания в растворе.

При осаждении пленок из водных растворов к электродам прикладывают напряжение около 15 В, в то время как применение органических растворителей требует напряжений порядка нескольких сотен вольт. Плотности тока составляют около 1 мА/см^2. Для повышения адгезии пленок часто применяют ионообразующие добавки, такие, как NH_4OH, лимонная кислота и бензойная кислота [167]. Периодическое изменение направления тока [168] позволяет получать более однородные пленки, содержащие меньшее количество пор.

2.3.8.2 Области применения

Данный метод используется [169] для осаждения на вольфрамовую проволоку изоляционного покрытия из оксида алюминия. Уильямс и др. [170] при осаждении пленок CdS для солнечных элементов со структурой Cu_2S — CdS применяли коллоидный раствор сульфида кадмия, полученного непосредственно в растворителе. Для приготовления этого коллоида авторы пропускали H_2S через водный раствор $Cd(CH_3COO)_2$. При нанесении пленок $Zn_xCd_{1-x}S$ в раствор добавляли $Zn(CH_3COO)_2$. Осаждение пленок происходило на аноде из нержавеющей стали после разбавления раствора спиртом при плотности тока 2,56 мА/см^2 и напряженности поля около 33 В/см.

С помощью электрофореза на различные подложки были нанесены некоторые виды полимеров. Получены покрытия из поли-

тетрафторэтилена, осажденного как в чистом виде [171, 172], так и в сочетании с керамикой [173], из полиэтилена [174], а также поливинилхлорида, полиакрилатов и полиметилакрилатов [175, 176].

2.4 Методы осаждения из жидкой фазы

Несмотря на то что методы осаждения из жидкой фазы не относятся к тонкопленочным, их считают перспективными методами получения на поверхностях большой площади тонких слоев материала (толщиной несколько микрометров), предназначенных для применения в солнечных элементах.

2.4.1 Эпитаксия из жидкой фазы

В основе этого метода лежит осаждение вещества из охлаждаемого раствора на монокристаллическую подложку. Приготовленный для осаждения раствор приводят в контакт с подложкой либо путем «опрокидывания» печи с раствором, либо посредством погружения подложки в раствор, находящийся в вертикальной печи. Раствор, нагретый до необходимой температуры, насыщают предназначенным для осаждения веществом, а затем охлаждают (при контакте с подложкой) с такой скоростью и в течение такого промежутка времени, которые требуются для получения слоя необходимой толщины. При оптимальных условиях осаждения структура растущего слоя является продолжением структуры монокристаллической подложки. На подложках, по структуре значительно отличающихся от монокристаллических, трудно выращивать даже поликристаллические слои.

Поскольку при эпитаксии из жидкой фазы осаждаемое вещество находится в растворенном состоянии, данный метод применим лишь в тех случаях, когда растворитель не оказывает неблагоприятного влияния на подложку. Получение полупроводниковых соединений III—V групп не вызывает проблем, так как растворителями могут служить вещества, входящие в состав этих соединений. При осаждении Si и Ge в качестве растворителя удобно применять вещество легирующей примеси (например, Sn при получении Ge). Следует отметить, что методом жидкофазной эпитаксии трудно получать полупроводниковые соединения, содержащие более двух компонентов, в основном вследствие различия их коэффициентов распределения в твердой фазе. Кроме того, наличие растворителя не позволяет точно регулировать состав выращиваемых слоев.

Метод жидкофазной эпитаксии успешно используется для осаждения соединений III—V групп, пригодных по своему качеству для изготовления приборов [177]. Вопрос о возможности применения этого метода для получения поликристаллических

слоев с крупными ориентированными зернами в качестве материалов для солнечной энергетики до сих пор находится в стадии изучения [1]).

Хадини и Томасом [178] опубликовано сообщение о разработке нового интересного метода проведения жидкофазной эпитаксии с применением подложек, содержащих параллельные ряды субмикроскопических отверстий, в которых происходит зародышеобразование. На подложках из майлара и монокристаллических подложках, покрытых фоторезистом, при осаждении из жидкой (а также из паровой) фазы авторами выращены ориентированные слои триглицеринсульфата. В пленке майлара толщиной 4 мкм с помощью лазера были получены отверстия диаметром около 15 мкм, удаленные друг от друга на расстояние 100 мкм. Отверстия в слое фоторезиста создавались техникой литографии. В дальнейшем необходимо исследовать возможность применения этого несомненно интересного метода для создания солнечных элементов на основе пленок халькогенидов.

2.4.2 Метод вытягивания лент из расплава

Метод вытягивания из расплава при быстром последующем охлаждении относится к перспективным методам выращивания ленточного материала и обеспечивает высокую скорость роста ленты, достигающую нескольких метров в секунду. При приведении в контакт содержащегося в формообразователе расплава с вращающимся вытяжным устройством слой жидкости вытягивается в форме ленты. Скорость отверждения расплава и толщина ленты зависят от размеров формообразователя, точной формы слоя расплава при его соприкосновении с поверхностью вращающегося вытяжного устройства, линейной скорости его поверхности и особенностей процесса теплопередачи. При высокой скорости вращения вытяжного устройства этот метод позволяет получать из расплава стеклянные ленты толщиной 10 . . . 100 мкм при скорости охлаждения около 10^6 К/с. Сотрудниками фирмы IBM и лаборатории авторов продемонстрирована возможность применения данного метода для получения быстро отвердевающих поликристаллических лент кремния с большим размером зерен. Кроме того, на основе этих лент изготовлены солнечные элементы с *p—n*-переходом. В принципе при одновременном использовании нескольких формообразователей или путем последовательного наращивания лент можно получать широкие кремниевые ленты на проводящих металлических подложках для

[1]) Советские авторы (см. список дополнительной литературы) использовали данный метод для создания эффективных гетерофотопреобразователей на основе арсенида галлия и успешно испытали их в наземных и космических условиях. — *Прим. ред.*

применения в производстве солнечных элементов. Несмотря на простоту этого метода, процесс роста ленты сложным образом зависит от множества параметров, влияние которых исследуется в настоящее время [179—180].

2.5 Другие методы осаждения

В этом разделе мы кратко ознакомимся с некоторыми новыми или усовершенствованными методами [181], которые позволяют удешевить и упростить процесс осаждения фотоэлектрических материалов на подложки большой площади. Поскольку эти методы пока имеют ограниченную область применения, мы будем их рассматривать со ссылкой на конкретный осаждаемый материал.

2.5.1 Кремний (Si)

1. *Электрогидродинамический метод.* Высокотемпературный электрогидродинамический метод осаждения кремния связан с использованием сильного электростатического поля (напряженностью около 10^5 В/см), которое, будучи приложенным к капиллярной форсунке, создает поток заряженных капель кремния. Капли расплавленного кремния диаметром в пределах 150 мкм под действием ускоряющего напряжения развивают высокую скорость и соударяются с нагретой подложкой, расположенной под форсункой на расстоянии 5...8 см от выходного отверстия.

Того количества расплавленного кремния, которое поступает в форсунку под действием капиллярных сил, достаточно для осуществления устойчивого процесса электростатического распыления заряженных частиц кремния. Скорость потока частиц регулируют изменением величины приложенного напряжения при распылении расплава.

С использованием потока распыленного Si пленки кремния получают на подложках из графита, муллита, монокристаллического Si и стеклообразного углерода. Толщина пленок достигает 500 мкм. При осаждении кремния на холодные или недостаточно нагретые подложки образуются пленки с размером зерен около 2 мкм. При высокой температуре подложки осаждаются пленки с зернами столбчатой формы, длина которых равна толщине пленки после ее охлаждения ($\gtrsim 30$ мкм).

2. *Электролитическое осаждение.* Методом электролитического осаждения можно получать поликристаллические пленки кремния на электропроводящих подложках из различных материалов. В состав применяемых электролитов, которые представляют собой расплавы двух- или трехкомпонентных солей, входят фторосиликат калия (K_2SiF_2) или песок, растворенные во фторидах щелочных металлов (KF, LiF). Если к электролиту приложено напряжение, то на катоде, или отрицательном элек-

троде, происходит осаждение поликристаллического кремния в элементарной форме. Размер кристаллитов и толщину пленки регулируют путем изменения параметров процесса осаждения. Для получения кремния *p*- или *n*-типа проводимости с необходимым удельным сопротивлением в состав электролита можно преднамеренно вводить легирующие примеси.

Методом электроосаждения на подложках из Ag, Ta, Mo, Ni и графита выращивают поликристаллические кремниевые пленки толщиной до 250 мкм с размером зерен в пределах 100 мкм.

3. *Метод осаждения с отделением пленки от подложки в результате неравномерного теплового расширения.* Этот метод связан с осаждением кремниевых пленок в плазме высокого давления на многократно используемые молибденовые подложки и последующей лазерной рекристаллизацией вдоль подложки, в результате которой пленки приобретают поликристаллическую структуру. Поверхность молибденовой подложки необходимо периодически (после каждых семи циклов осаждения и отделения пленки) выравнивать для того, чтобы исключить возможность повреждения пленки при ее отделении. Процесс отделения пленки связан с образованием на поверхности раздела кремния и используемой подложки полостей Киркендала в результате преимущественной диффузии Si через промежуточный слой $MoSi_2$. Напряжение сдвига, возникающее при охлаждении структуры, приводит к отделению пленки на участках поверхности раздела, содержащих полости, где адгезия пленки ослаблена.

Проведено исследование процесса осаждения пленок Si в плазме с помощью хроматографического анализа газов после прохождения реактора при разделении их на компоненты. Эффективность осаждения пленки и производительность процесса максимальны в том случае, когда исходным газом служит SiH_2Cl_2 и минимальны при использовании $SiCl_4$. Однако применимость SiH_2Cl_2 в качестве исходного газа ограничена вследствие образования зародышей в паровой фазе и осаждения рыхлой пленки. Если в качестве исходного газа применяется $SiCl_4$, то процесс осаждения оказывается более экономичным благодаря тому, что образующееся в ходе химической реакции газообразное соединение $SiHCl_3$ может быть использовано повторно.

Для укрупнения зерен микрокристаллических кремниевых пленок, осаждаемых в плазме высокого давления и отделяемых от подложки, проводится процесс лазерной рекристаллизации вдоль подложки, скорость которого составляет 2,5 см/мин.

2.5.2 Сульфид кадмия (CdS)

Осаждение методом химической пульверизации. При обычном способе получения пленок CdS путем пульверизации раствора $CdCl_2$ и тиомочевины с последующим пиролизом (см.

раздел 2.3.1) химическая реакция распыленного на подложку раствора протекает с довольно большой скоростью. Вследствие недостаточно высокой поверхностной подвижности ионов при относительно низкой температуре подложки осаждаемая пленка содержит структурные дефекты. Кроме того, с поверхности подложки необходимо удалять сложные остаточные побочные продукты реакции. Чтобы исключить недостатки, свойственные этому процессу, разработан новый метод осаждения, который состоит в том, что на поверхности нагретой подложки после пульверизации раствора соответствующей соли кадмия в первую очередь формируется пленка CdO, которая затем полностью превращается в CdS в результате обмена анионами, происходящего при повышенной температуре в парах сульфида. В этом случае первоначальная реакция образования оксида протекает до ее полного завершения в соответствии с термодинамическими параметрами этого процесса. Кроме того, при получении CdS побочным продуктом реакции сульфирования является вода, а уплотнение кристаллической решетки сульфида в процессе реакции замещения происходит с небольшой скоростью в условиях, близких к равновесным. В целом осаждение пленки CdS представляет собой сочетание двух процессов: пульверизации раствора и химического осаждения из паровой фазы, сопровождающегося реакцией замещения.

Пленки CdO получают на стеклянных подложках посредством пульверизации водных или безводных растворов различных органических и неорганических солей кадмия. Скорость роста пленки зависит от вида подложки, состава растворителя, скорости потока раствора и температуры подложки. Тип соли кадмия и растворителя обусловливают степень кристалличности и преимущественной ориентации зерен пленки. При использовании некоторых видов солей кадмия пленка CdO не образуется. Скорость осаждения пленки может достигать 0,2 мкм/мин.

Пленка CdS формируется в процессе отжига при соответствующих температурах пленки CdO в потоке газовой смеси H_2S с H_2. Процесс ионного обмена характеризуется энергией активации, равной 0,93 эВ, а скорость роста пленки достигает 1...2 мкм/ч. Вследствие различной плотности материалов пленка CdS по завершении химической реакции имеет примерно вдвое большую толщину по сравнению с исходной пленкой CdO. Типичный размер зерен в пленках CdS составляет от 0,5 до 1 мкм. Увеличению размера зерен до 3 мкм способствует повышение скорости потока H_2S на завершающем этапе отжига.

Глава 3
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

3.1 Введение

Исчерпывающий обзор литературы по тонким полупроводниковым пленкам выходит за рамки этой книги. В данной главе мы ограничимся рассмотрением тех полупроводниковых материалов, которые применяются или могут быть использованы для изготовления тонкопленочных солнечных элементов. Кроме того, будут обсуждаться только те свойства пленок, которые влияют на фотоэлектрические характеристики элементов. Поскольку тонкие полупроводниковые пленки по своим параметрам существенно отличаются друг от друга в зависимости от вида материала и метода его осаждения, мы рассмотрим характерные особенности конкретных материалов и проведем сравнение пленок, получаемых различными методами. В разделах 3.4 и 3.5 будет дано краткое описание свойств пленок металлов и диэлектриков, которые являются неотъемлемой частью тонкопленочных солнечных элементов, в частности элементов с барьером Шоттки и со структурой проводник — диэлектрик — полупроводник.

3.2 Полупроводниковые пленки

3.2.1 Кремний (Si)

Тонкие пленки кремния получают различными методами, в том числе химическим осаждением из паровой фазы [1—16], испарением [17—20], ионным распылением [21—24], нанесением на керамические подложки [25—27], осаждением на многократно используемые подложки с последующим отделением пленок за счет неравномерного теплового расширения [28, 29], электролитическим [30] и электрогидродинамическим [31] методами.

3.2.1.1 Структурные свойства

Согласно данным Адамчевской и др. [3], кремниевые пленки, получаемые химическим осаждением из паровой фазы на аморфных подложках, нагретых до температуры менее 500 °С, обладают аморфной структурой. При более высокой температуре подложки (~550 °С) образуются поликристаллические пленки с разориентированными зернами. Пленки, осаждаемые при температуре 600...700 °С, имеют поликристаллическую структуру с преимущественной ориентацией зерен, которая в этом температурном диапазоне меняется от направления <110> до <100>, а затем до <111>. При еще более высокой температуре (~750 °С) пленки вновь приобретают разупорядоченную поликристаллическую структуру. При температуре подложки ниже 500 °С структура осаждаемой пленки не зависит от отношения концентраций силана и азота в газовой смеси. Однако при 600 °С и выше отношение концентраций силана и азота оказывает существенное влияние на структуру пленки, причем характер и степень его влияния зависят от температуры подложки. Хиросэ и др. [6] установили, что пленки Si, осаждаемые на кварцевые подложки посредством термического разложения силана, кристаллизуются при температуре, превышающей 675 °С. Аналогичные результаты были получены Каминсом и др. [11]; осаждаемые пленки имели аморфную структуру при температуре подложки ниже 600 °С и поликристаллическую, с преимущественной ориентацией зерен в направлении <110>, — при более высоких температурах. В результате роста и рекристаллизации кремниевых пленок на подложках из оксида алюминия образуются дендритные кристаллы [15] с преимущественной ориентацией относительно направления <111>.

Изучению микроструктуры пленок, осаждаемых химическим методом из паровой фазы, посвящен ряд работ [7, 10, 12, 13—15]. Эммануэль и Поллок [12] исследовали влияние температуры подложки, состава газа-носителя и скорости потока газа на размер зерен в пленках Si, выращиваемых на подложках из Si_3N_4 и SiO_2. При температуре подложки не менее 720 °С образуются поликристаллические пленки, у которых при определенных условиях могут быть получены зерна, однородные по размеру (~30 нм). При высокой температуре подложки (более 770 °С) осаждаются несплошные пленки. Чу и др. наносили кремниевые пленки на стальные подложки с покрытием из боросиликата (препятствующим диффузии материалов) [13] на графит [13] и рекристаллизованный металлургический кремний [10, 14]. На подложках из стали со слоем боросиликата при температуре 900 °С образуются поликристаллические пленки с размером зерен от 1 до 5 мкм. Некоторые из кристаллитов имеют хорошо выраженную огранку. По своим свойствам графит лучше

согласуется с кремнием, чем сталь, и кремниевые пленки, получаемые на графитовых подложках при 1000 °С, имеют значительно более совершенную микроструктуру. При нанесении Si на нагретые до 1150 °С подложки из рекристаллизованного металлургического кремния происходит эпитаксиальный рост пленок, которые по внешнему виду не отличаются от подложек. При рекристаллизации кремниевых пленок, осаждаемых на титановые подложки со слоем оксида алюминия, Сэйто и др. [15] наблюдали рост дендритных кристаллов шириной около 0,3 мм и длиной, составляющей несколько сантиметров.

Пленки Si, получаемые методом испарения на стальных подложках с покрытием из Ti [19], температура которых поддерживается на уровне не ниже 525 °С, имеют ярко выраженную кристаллическую структуру с преимущественной ориентацией зерен в направлении $<220>$. Пленки, получаемые на алюминиевых подложках, ориентированы относительно направления $<111>$ и имеют столбчатую структуру. Фельдман и др. [20] также наблюдали рост пленок Si с зернами столбчатой формы. Кремниевые пленки, осаждаемые на сапфир и стекло в одинаковых условиях, имеют близкие по величине зерна, средний размер которых составляет от 0,2 до 0,5 мкм. Ван Золинген и др. [17, 18] наносили слои Si на керамические[1] и монокристаллические кремниевые подложки с диэлектрическими покрытиями из Si_3N_4 и SiO_2. Непосредственно после осаждения слои Si, полученные на керамических подложках, состоят из зерен столбчатой формы диаметром 10...15 мкм, причем зерна образованы волокнами диаметром около 0,4 мкм. Слои Si, осажденные на монокристаллические подложки с покрытием из Si_3N_4, также имеют столбчатую структуру (диаметр зерен 2...8 мкм) и состоят из волокон диаметром 0,2...0,5 мкм. На монокристаллических подложках с покрытием из SiO_2 получены слои Si с очень тонкой структурой, образованной волокнами диаметром около 0,1 мкм. Отжиг слоев Si продолжительностью 1 ч при температуре 1250 °С в атмосфере аргона значительно повышает качество кристаллической структуры. Зерна столбчатой формы разрушаются, и образуются кристаллиты размером ~ 1 мкм.

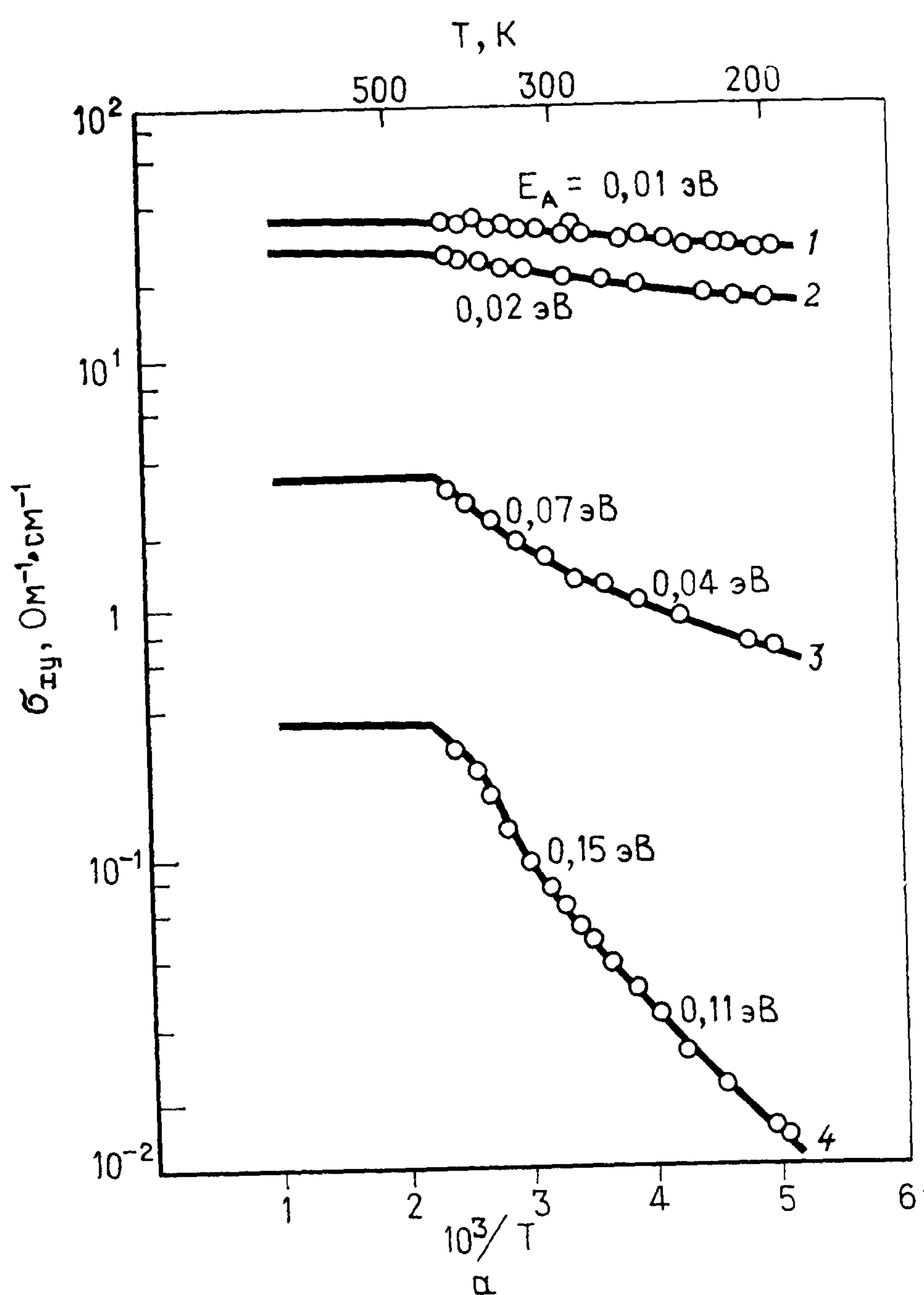
Метод высокочастотного ионного распыления [21] позволяет получать пленки Si с ярко выраженной ориентацией в направлении $<111>$ на подложках из сапфира с температурой выше 900 °С, поверхности которых параллельны плоскости (0001). При температуре подложки 800...900 °С образуются поликристаллические пленки. При еще более низкой температуре осаждаются аморфные пленки. В кремниевых пленках, получаемых на подложках из муллита (методом выращивания слоев поликристаллического Si на керамических подложках [25]), образуется

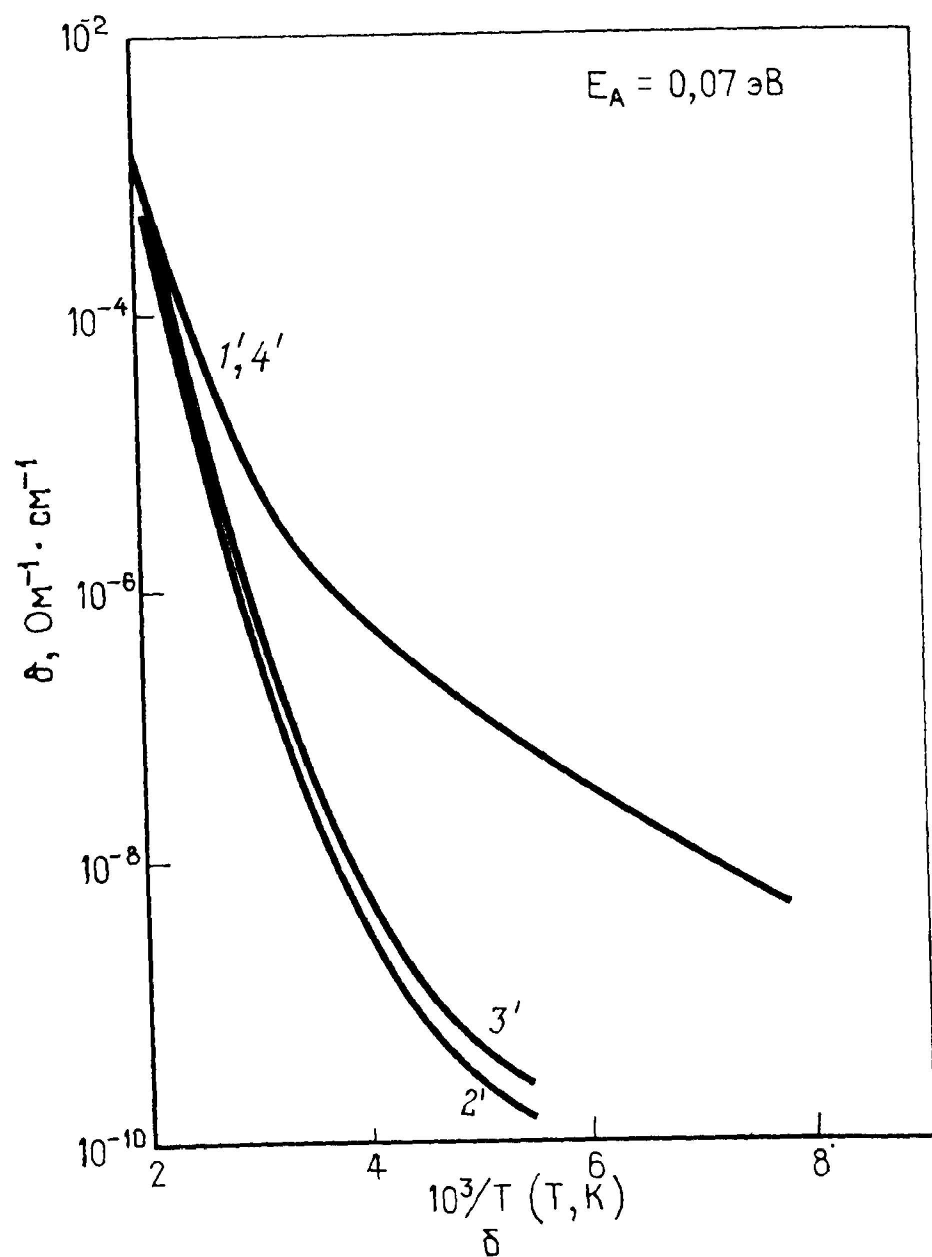
[1] Таблетки, спеченные из порошков кремния. — *Прим. ред.*

текстура с преимущественной ориентацией зерен относительно оси <110>, а направление роста (<211>) совпадает с направлением вытягивания подложки из расплава. Размер зерен достигает величины порядка нескольких миллиметров [25, 26]. Пленки, осаждаемые на многократно используемые подложки [29], имеют столбчатую структуру, однако рост зерен происходит в направлении, перпендикулярном плоскости подложки. Размер зерен равен 1...5 мкм. В результате лазерной рекристаллизации кремниевых лент зерна становятся более крупными и достигают нескольких миллиметров в ширину и нескольких сантиметров в длину. Кремниевые пленки, осаждаемые электролитическим методом [30] на подложки из Ag, Ta, Mo, Ni и графита и имеющие толщину порядка 200 мкм, состоят из крупных зерен диаметром до 100 мкм. Пленки Si, получаемые (на подложках из графита, муллита и стеклообразного углерода) электрогидродинамическим методом, при низкой температуре осаждения содержат зерна малого размера (~2 мкм). При распылении расплава кремния на подложки, нагретые до высокой температуры, образуются зерна столбчатой формы диаметром около 30 мкм.

3.2.1.2 Электрические свойства

Хиросэ и др. [6] провели детальное исследование влияния параметров процесса осаждения на электрические свойства кремниевых пленок, получаемых на кварцевых подложках методом химического осаждения из паровой фазы. Энергия активации, найденная по результатам исследования электропроводности пленок при воздействии постоянного электрического поля и для температур выше 280 К составляющая 0,53...0,61 эВ, меняется в зависимости от температуры осаждения. При температурах, меньших 280 К, реализуется механизм прыжковой проводимости по глубоким энергетическим состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми. Концентрация дефектов, которые идентифицируются с помощью метода электронного парамагнитного резонанса, составляет не менее 10^{18} $см^{-3}$. Температурная зависимость удельной проводимости показана на рис. 3.1. Анализ зависимости фотопроводимости от температуры (см. рис. 3.2) свидетельствует о том, что по обе стороны от уровня Ферми существуют энергетические зоны локализованных состояний. Хиросэ и др. [6] высказали предположение, что появление этих зон вызвано главным образом наличием «хвостов» состояний, связанных с областями вблизи границ зерен. Ёсихара и др. [8] установили, что энергия активации, определенная из исследования проводимости поликристаллических кремниевых пленок, в которые внедрены атомы бора и фосфора, обратно пропорциональна концентрации легирующей примеси (см. рис. 3.3).





Полученные результаты авторы интерпретировали, исходя из модели границ зерен, основанной на предположении, что границы служат ловушками для носителей заряда. Расчеты показали, что плотность ловушечных состояний равна $3{,}5\times10^{12}$ см$^{-2}$ в пленках Si, легированных бором, и $5{,}2\cdot10^{12}$ см$^{-2}$ — в пленках Si, легированных фосфором. При этом необходимо отметить, что плотность ловушечных состояний и, следовательно, слоевое сопротивление пленок, зависящие от температуры осаждения, уменьшаются при повышении температуры. Этот вывод иллюстрирует рис. 3.4.

При изменении температуры осаждения от 700 до 1050 °С плотность ловушечных состояний снижается с $3{,}5\cdot10^{12}$ до $2{,}0\times10^{12}$ см$^{-2}$, в то время как слоевое сопротивление уменьшается приблизительно с 10^5 до 10^2 Ом/квадрат. Снижение плотности ловушечных состояний наблюдается также при отжиге, однако количество ловушек увеличивается по мере возрастания концентрации внедренного кислорода. Двуреченский и др. [2] при исследовании пленок Si методом электронного парамагнитного резонанса обнаружили дефекты,

представляющие собой вакансии, плотность которых составляет $3 \cdot 10^{14} \ldots 4 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$.

Пленки Si, создаваемые вакуумным испарением [17], непосредственно после осаждения имеют низкие значения удельной проводимости ($\sim 10^{-3}$ Ом$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$) и подвижности носителей ($\sim 0{,}5$ см^2/(В·с)), которые почти не зависят от концентрации примеси. В результате отжига проводимость возрастает на несколько порядков величины. В отожженных образцах наблюдается зависимость проводимости от уровня легирования, а энергия активации проводимости, как и в пленках, получаемых методом химического осаждения из паровой фазы, уменьшается при повышении концентрации примеси. Анализ температурных зависимостей подвижности носителей заряда (см. рис. 3.5) показывает, что при низких концентрациях примеси ($<4 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$) рассеяние носителей вызвано в основном наличием потенциальных барьеров между кристаллитами, при более высоких же уровнях легирования преобладает решеточное и примесное рассеяние.

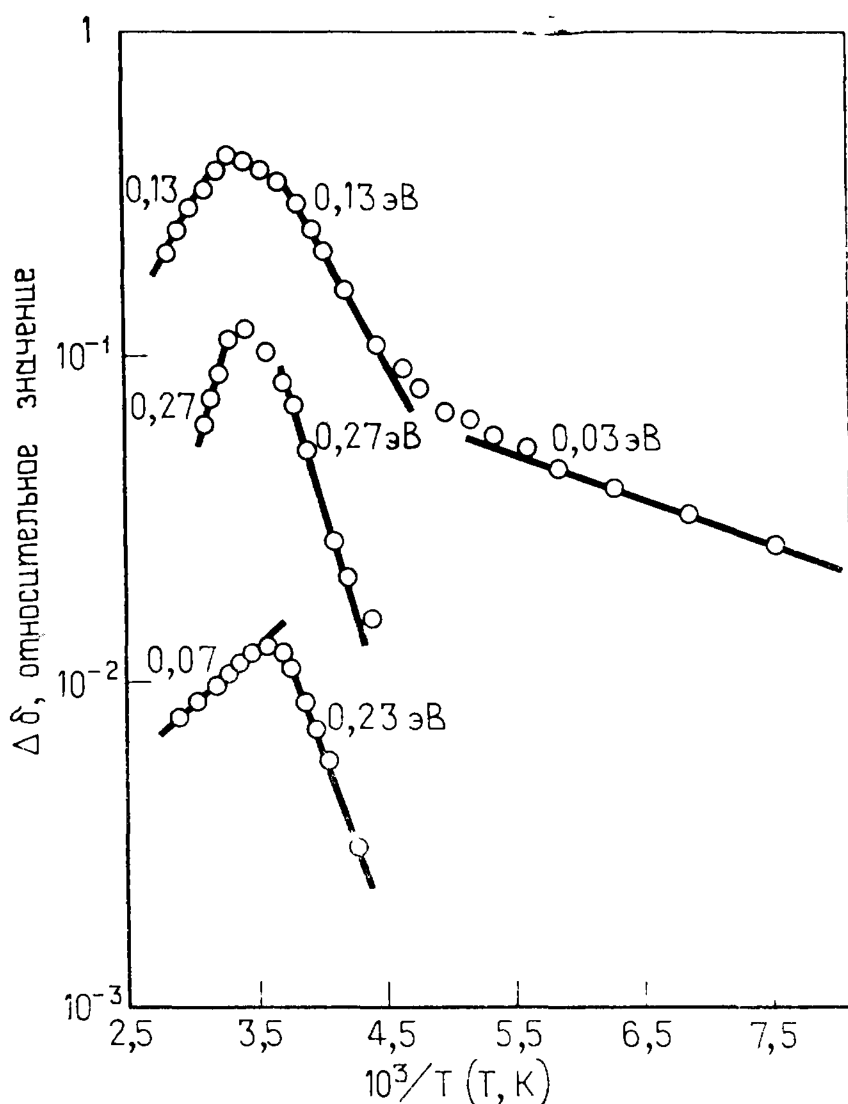


Рис. 3.2. Температурные зависимости фотопроводимости $\Delta\delta$ (измеренные при энергии фотонов $h\nu = 2{,}14$ эВ) отожженных поликристаллических пленок Si, полученных химическим осаждением из паровой фа-ы при различных температурах подложки [6]: *1*—680 °С; *2*—600 °С; *3*—700 °С; температура отжига 1050 °С; около кривых указаны значения энергии активации E_A.

Хаберле и Фрёшле [23] изучали зависимость удельного сопротивления, концентрации носителей и холловской подвижности в кремниевых пленках, нанесенных ионным распылением, от параметров процессов осаждения, отжига и диффузии. При опти-

---

Рис. 3.1. Температурные зависимости удельной проводимости σ_{xy} нанесенных вакуумным испарением и отожженных пленок Si при различной концентрации легирующей примеси (*а*) [18] и удельной проводимости σ поликристаллических пленок Si, полученных химическим осаждением из паровой фазы при различных температурах подложки T, К (*б*) [6]. Концентрация легирующей примеси: *1* — $1{,}8 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$; *2* — $1{,}1 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$; *3* — $3{,}6 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$; *4* — $2{,}9 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$; температура подложки: *1'* — 500 °С; *2'* — 600 °С; *3'* — 650 °С; *4'* — 700 °С; около кривых указаны значения энергии активации E_A.

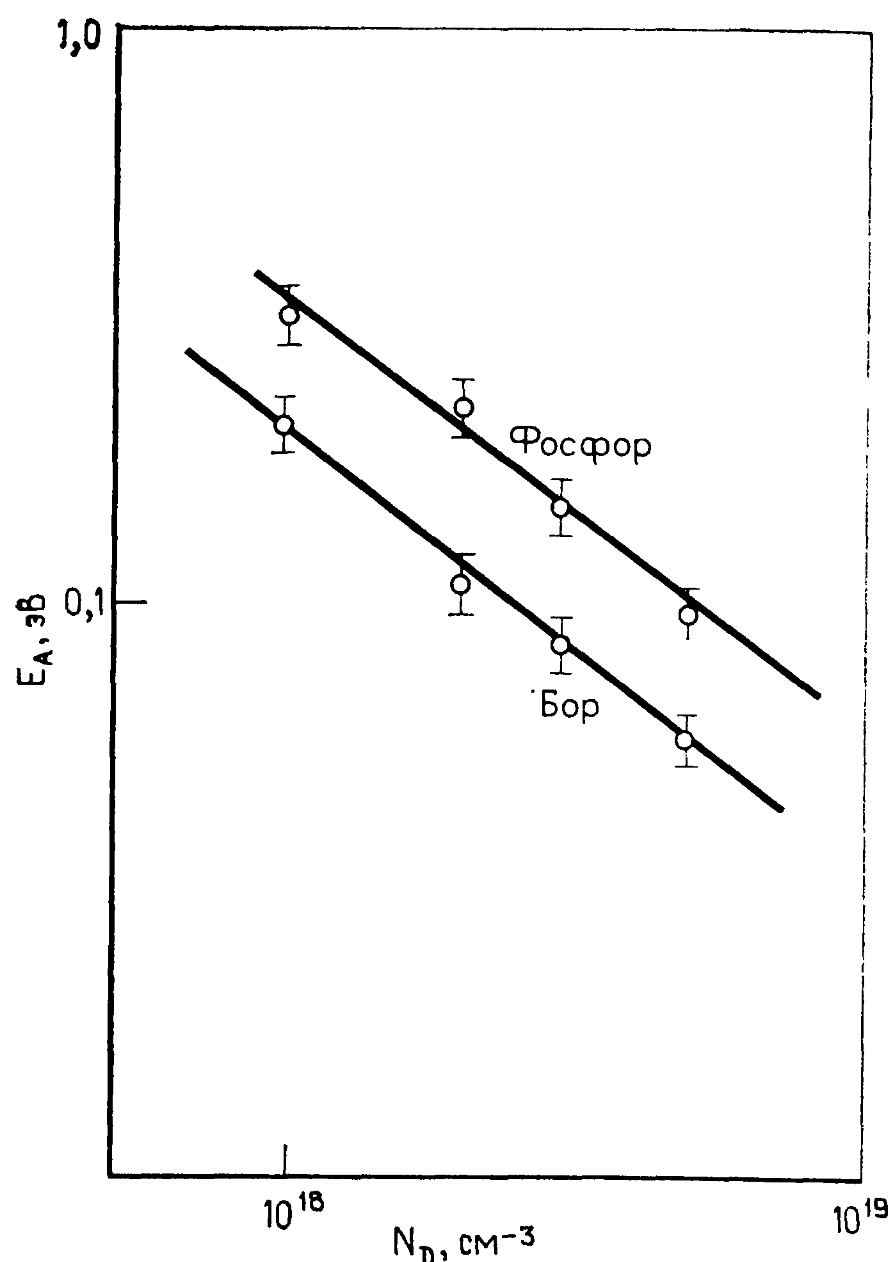


Рис. 3.3. Зависимости энергии активации E_A от концентрации N_D легирующей примеси в поликристаллических пленках Si, полученных химическим осаждением из паровой фазы [8].

мальных условиях роста пленок могут быть получены низкое удельное сопротивление, достигающее $3 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, и подвижность носителей, равная 16 см^2/(В·с). Концентрация носителей в этих пленках составляет около 10^{20} см$^{-3}$. Основываясь на результатах измерений параметров пленок Si с ярко выраженной преимущественной ориентацией зерен, осажденных на подложки из сапфира методом высокочастотного ионного распыления, Харман и др. [21] пришли к следующим выводам: 1) удельное сопротивление пленок (~0,1 Ом×см) значительно меньше удельного сопротивления кремниевой мишени (10^3 Ом·см); 2) пленки имеют такой же тип проводимости, как и материал мишени; 3) подвижность электронов в пленках (ее максимальное значение — 256 см^2/(В×с)) ниже, чем в материале мишени (1100 см^2/(В·с)); 4) пленки имеют довольно высокую концентрацию носителей — электронов ($10^{17} \ldots 10^{18}$ см$^{-3}$). Хиннеберг и др. [22] подтвердили, что по типу проводимости пленки не отличаются от материала мишени. Подвижность носителей, измеряемая при комнатной температуре, сильно зависит от температуры осаждения пленок и составляет 1 ... 20 см^2/(В·с), что соответствует значениям подвижности носителей в массивных кристаллах. Более низкая подвижность носителей в тонких пленках (толщиной ~1 мкм) связана с их дополнительным рассеянием на дефектах кристаллической структуры. При комнатной температуре концентрация носителей в эпитаксиальных слоях изменяется от $1 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$. Исходя из температурной зависимости концентрации носителей (см. рис. 3.6), установлено, что акцепторные уровни отстоят от края валентной зоны на 0,05 эВ; наличие этих уровней объясняют присутствием в пленках примеси бора, содержавшегося в материале мишени. Баккарани и др. [24] проведено как теоретическое, так и экспериментальное

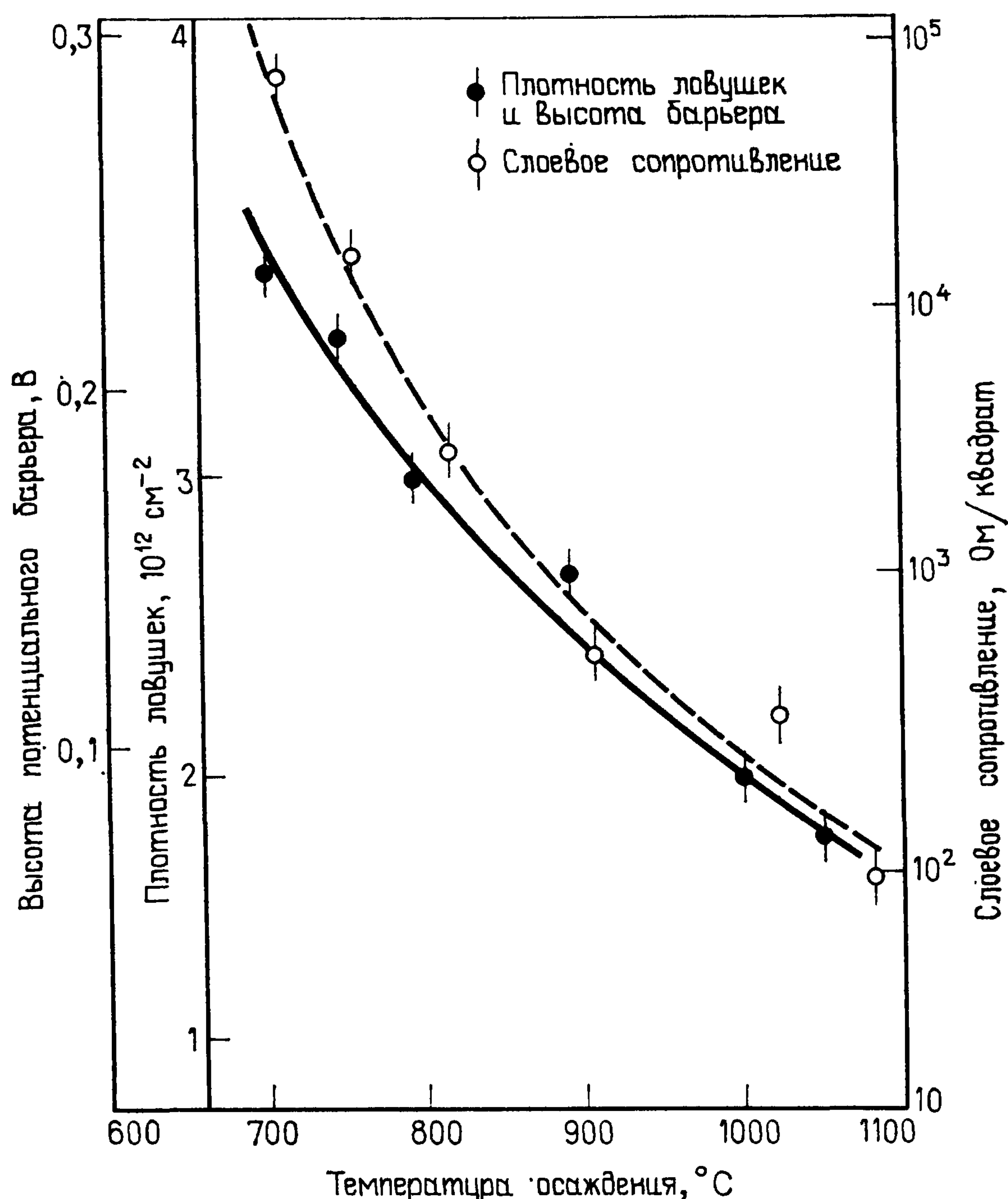


Рис. 3.4. Зависимости высоты потенциального барьера, плотности ловушек и слоевого сопротивления от температуры осаждения имплантированных бором поликристаллических пленок Si, полученных химическим методом из паровой фазы [8].

исследование электронных свойств кремниевых пленок.

Измерение диффузионной длины неосновных носителей в слоях кремния, получаемых химическим осаждением из паровой фазы, осуществляется с использованием готовых солнечных элементов, и ее значения обычно составляют 1...25 мкм [9, 15, 16]. В слоях Si, выращенных на подложках из рекристаллизованного металлургического кремния, неосновные носители в зависимости от локальных флуктуаций потенциала имеют различную диффузионную длину — от 15...20 до 30...40 мкм. Фельдманом и др. [20] показано, что солнечные элементы на основе слоев Si, полученных вакуумным испарением при пониженной температуре, имеют более высокую диффузионную длину неосновных носителей.

3.2.1.3 Оптические свойства

Кюл и др. [1] измерили зависимости оптического коэффициента поглощения кремниевых пленок, нанесенных на подложки из сапфира методом химического осаждения из паровой фазы,

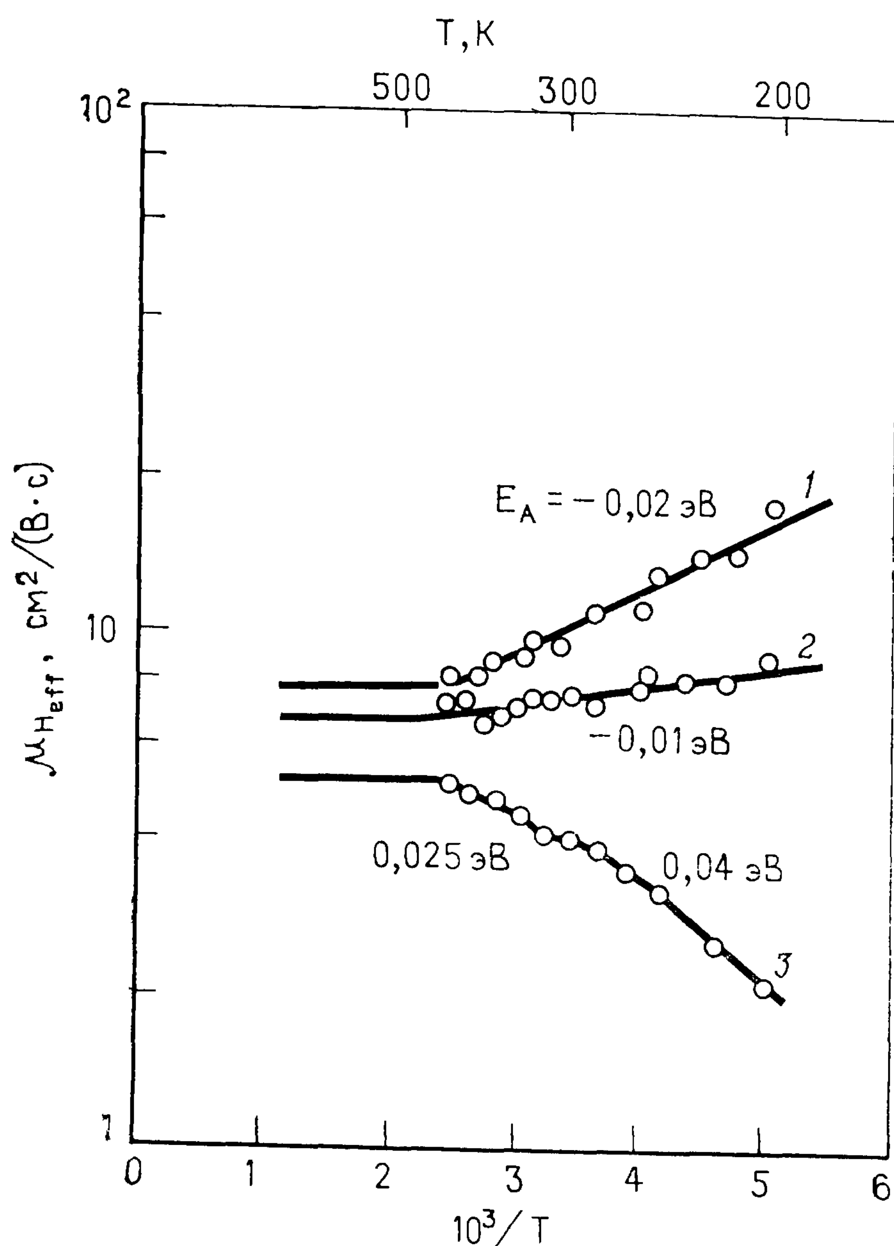


Рис. 3.5. Температурные зависимости эффективной холловской подвижности носителей $\mu_{H,\mathrm{eff}}$ в пленках Si, осажденных методом вакуумного испарения, при различных концентрациях легирующей примеси [17]: *1* — $1{,}1 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$; *2* — $1{,}8 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$; *3* — $3{,}6 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$; около кривых указаны значения энергии активации E_A.

от их толщины. Авторы пришли к выводу, что на поглощение света существенное влияние оказывают как температура отжига, так и температура осаждения пленок, причем слои пленки, расположенные ближе к подложке, имеют более низкое качество. Наличие слоя алюмосиликата на границе раздела пленки с подложкой и обогащенного алюминием слоя в пленке Si вызывает ухудшение оптических свойств пленки при уменьшении ее толщины. При оптимальных условиях осаждения эпитаксиальные пленки толщиной более 0,3 мкм обладают примерно такими же оптическими свойствами, как и массивные образцы.

По результатам измерений коэффициентов отражения и пропускания пленок Si, полученных химическим осаждением из паровой фазы, Хиросэ и др. [6] определили их показатель преломления и коэффициент поглощения. На рис. 3.7 приведены значения показателей преломления аморфных и поликристаллических пленок. Исследование авторами влияния отжига на показатель преломления пленок показало, что заметная кристаллизация происходит в интервале температур от 675 до 690 °C. На рис. 3.7 представлены также спектральные зависимости коэффициента поглощения света в аморфных и поликристаллических кремниевых пленках. Хиросэ и др. установили, что при энергиях, превышающих ширину запрещенной зоны, коэффициент поглощения поликристаллического Si не более чем в два раза выше коэффициента поглощения монокристаллического Si. Довольно сильное оптическое поглощение при энергиях, меньших ширины запрещенной зоны, связано с переходами носителей с заполненных глубоких энергетических уровней в зону проводимости или на уровни, соответст-

вующие «хвосту» состояний вблизи края этой зоны. Результаты проведенных авторами измерений проводимости пленок, электронного парамагнитного резонанса и фотопроводимости подтверждают эти выводы.

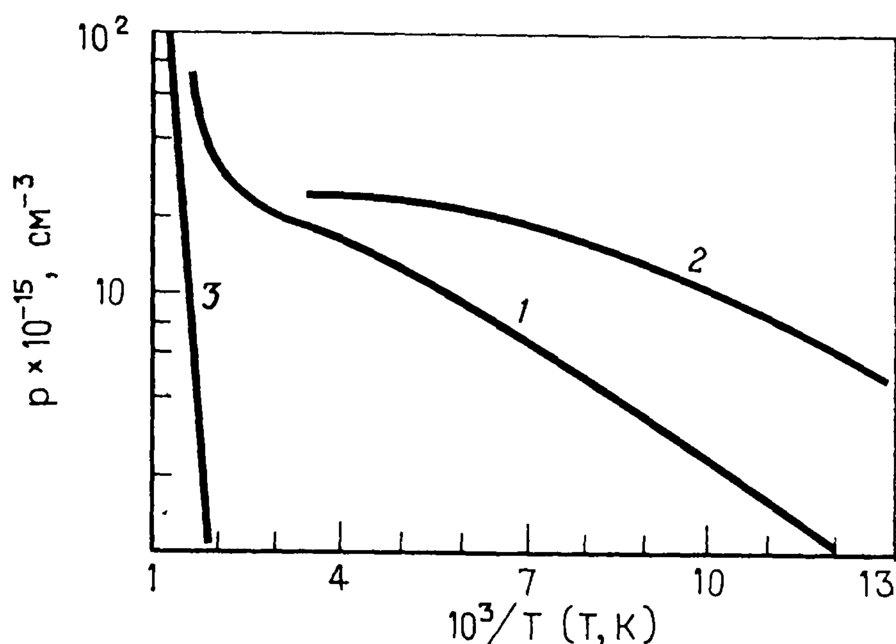


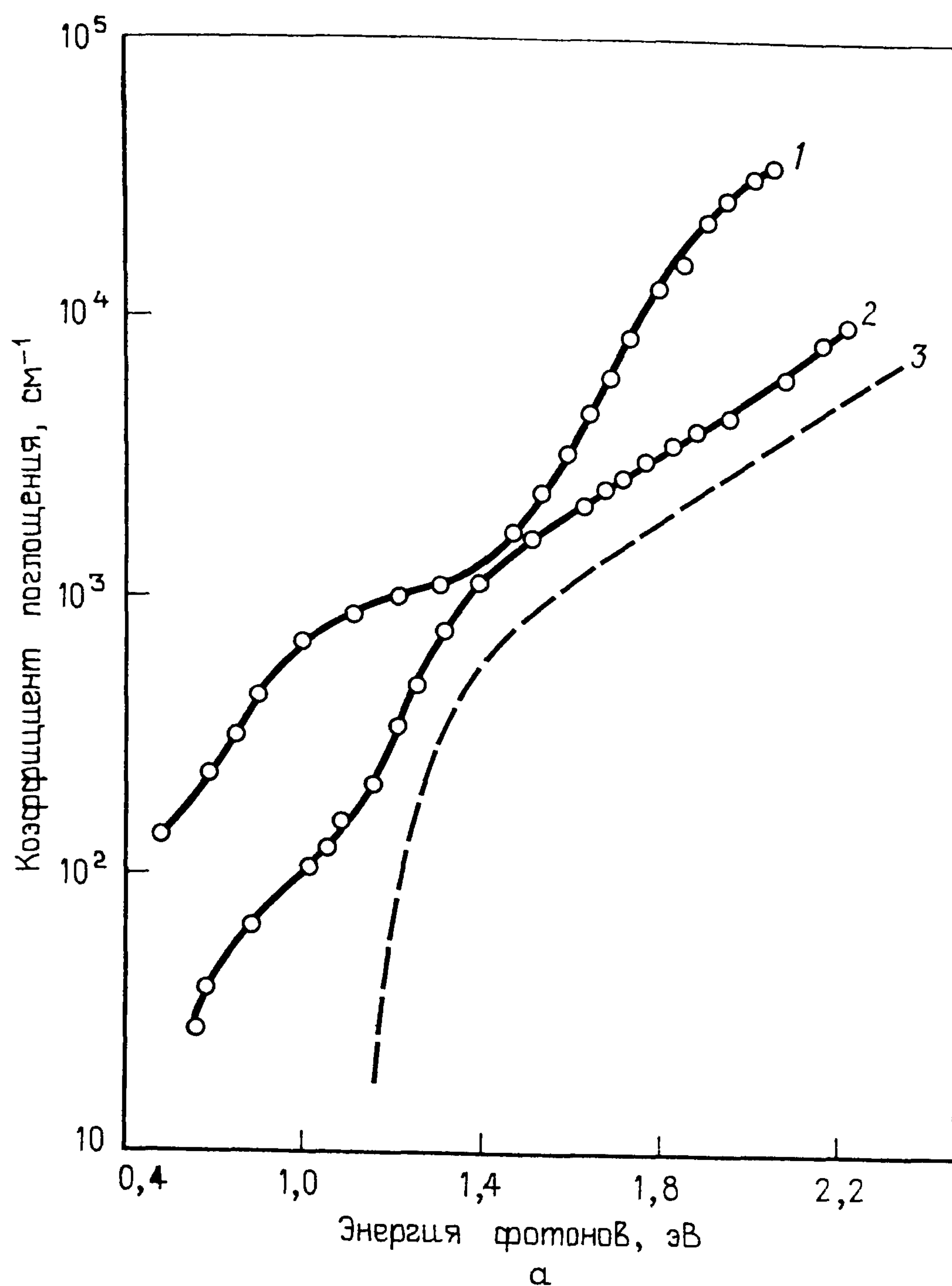
Рис. 3.6. Температурные зависимости концентрации p носителей в эпитаксиальном слое Si (*1*), осажденном методом ионного распыления [22], и в массивном образце Si (*2*). Кривая *3* соответствует собственной концентрации носителей.

3.2.2 Селенид кадмия (CdSe)

Тонкие пленки CdSe получают методами вакуумного испарения [32—37], ионного распыления [38—40], пульверизации с последующим пиролизом [41], анодирования [42], электролитического осаждения [43, 44] и осаждения из раствора [45, 46]. Структурные и электрические свойства пленок зависят от метода получения и параметров процесса осаждения.

3.2.2.1 Структурные свойства

В массивных образцах CdSe кристаллизуется в гексагональной структуре вюртцита и кубической структуре сфалерита (цинковой обманки). Вюртцит представляет собой низкотемпературную фазу, которая превращается в сфалерит при температуре 700 ... 800 °C [47]. В зависимости от условий осаждения тонкие пленки CdSe при комнатной температуре могут содержать любую из этих фаз или их смесь. Тонкие пленки CdSe, осаждаемые испарением в вакууме на ненагретые стеклянные подложки, состоят в основном из гексагональной фазы [34, 48, 49] и имеют плоскость текстуры (0001). При температуре подложки от 200 до 500 °C образуются пленки CdSe смешанной структуры, в которых 60 % вещества составляет гексагональная фаза и 40 % — кубическая фаза [50]. В том случае, когда поток пара падает на подложку под прямым углом, осаждаются пленки с плоскостью текстуры (0001) или (111). Эпитаксиальные пленки CdSe, получаемые вакуумным испарением, кристаллизуются в структуре сфалерита или вюртцита [51—55]. При вакуумном испарении CdSe на подложки из Al_2O_3, нагретые до температуры 580 °C, происходит эпитаксиальный рост пленок, при котором плоскость (0001)CdSe нарастает параллельно плоскости (0001) Al_2O_3 [53]. При использовании подложек из Ge эпитаксиальное осаждение возможно при температуре 300 ... 450 °C, которая меняется в этих пределах в зависимости от ориентации подложки. Рассэк



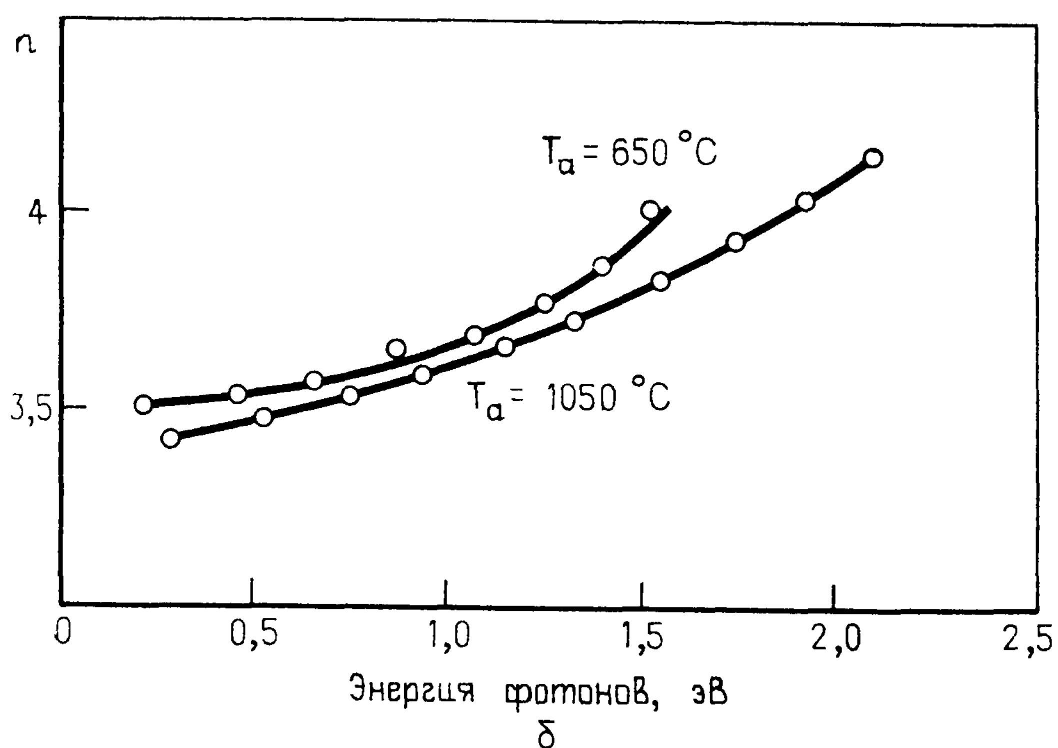


Рис. 3.7. Зависимости оптического коэффициента поглощения (*а*) и показателя преломления *n* (б) аморфных и поликристаллических пленок Si, полученных химическим осаждением из паровой фазы, от энергии фотонов [6]. *1* — аморфный Si, температура отжига $T_a = 650$ °C; *2* — поликристаллический Si, $T_a = 1050$ °C; *3* — монокристаллический Si.

и др. [35] также отмечали, что при получении пленок CdSe совместным испарением их компонентов из разных источников на нагретые до 100 °C титановые подложки преобладает гексагональная фаза CdSe с плоскостью текстуры (0001).

Леман и Уиднер [38] изучали процесс роста пленок CdSe, осаждаемых методом высокочастотного ионного распыления на подложки из сапфира и кварцевого стекла. При температурах осаждения ниже 400 °C пленки, получаемые на тех и других подложках, обладают одинаковыми свойствами. Пленки имеют поликристаллическую структуру с плоскостью текстуры (0001). При температурах выше 400 °C степень аморфизации пленок на подложках из стекла повышается по мере увеличения температуры подложки, в то время как на монокристаллических подложках из сапфира осаждаются эпитаксиальные пленки CdSe, у которых плоскость (0001) параллельна грани (0001) кристалла Al_2O_3. Пленки CdSe, получаемые методом пульверизации с последующим пиролизом, состоят из гексагональной фазы [38], пленки же, выращиваемые из раствора, в зависимости от условий осаждения имеют либо кубическую, либо смешанную — кубическую и гексагональную структуру [45, 46]. Структура пленок, получаемых электролитическим осаждением и анодированием, не изучалась.

Установлено, что параметры кристаллической решетки пленок CdS_xSe_{1-x} плавно изменяются от значений параметров решетки, характерных для CdSe, до значений, типичных для CdS, что свидетельствует о полной взаимной растворимости трех компонентов в твердой фазе во всем диапазоне составов [46, 56, 62].

3.2.2.2 Электрические свойства

Наличие взаимосвязи между электрическими свойствами, составом и микроструктурой пленок CdSe обусловливает зависимость их электрических свойств от метода получения и параметров процесса осаждения. Вследствие существования вакансий Se пленки CdSe всегда имеют проводимость *n*-типа (донорные уровни образуют атомы Cd). Атомы Se создают в запрещенной зоне глубокие акцепторные уровни (на расстоянии ~0,6 эВ от вершины валентной зоны), поэтому пленки не могут обладать проводимостью *p*-типа.

Согласно результатам измерений Глю [40], у пленок CdSe, полученных ионным распылением в тлеющем разряде на постоянном токе, возбуждаемом в газовой смеси H_2Se с Ar, удельное темновое сопротивление в направлении, перпендикулярном поверхности подложки (~10^9 Ом·см), выше, чем в плоскости пленки (~10^7 Ом·см). Анизотропию электрических свойств пленок объясняют существованием потенциальных барьеров, связанных с дефектами упаковки. При интенсивности падающего

излучения ~3 мВт/см^2 удельное сопротивление пленок в обоих направлениях уменьшается до $10^5 \dots 10^6$ Ом·см. Постоянная времени этого процесса составляет менее 1 мс. Отношение темнового удельного сопротивления пленки к удельному сопротивлению при освещении, измеренное в поперечном направлении, достигает наибольшего значения $1{,}8 \cdot 10^3$ при толщине пленки 1,5...2 мкм, в то время как в продольном направлении это отношение при увеличении толщины пленки возрастает с 10 до 80. Максимальные значения указанного отношения равны $8 \cdot 10^3$— в поперечном направлении (для пленок, осаждаемых на подложки с температурой 150 °С), и 60 — в продольном направлении (для пленок, получаемых при температуре 175...200 °С). При приложении к этим пленкам сильного электрического поля наблюдается насыщение тока.

Дэр и др. [34, 57] сообщали, что пленки с пониженным удельным сопротивлением, получаемые методом вакуумного испарения, состоят из зерен большего размера и имеют более упорядоченную структуру, чем пленки с повышенным удельным сопротивлением, которые содержат аморфные области. Для низкоомных пленок непосредственно после осаждения характерно небольшое избыточное количество кадмия, которое увеличивается при термообработке, в результате чего концентрация носителей возрастает, а удельное сопротивление пленок уменьшается. Значительное повышение удельного сопротивления пленок, осаждавшихся с высокой скоростью, при выдержке в атмосферных условиях и при термообработке связано с обеднением носителями мелких зерен. Скорость осаждения и температура испарителя существенно влияют на микроструктуру и, следовательно, на электрические свойства пленок. Хамерски [36] провел исследование зависимости свойств испаряемых пленок CdSe от давления остаточного кислорода и температуры подложки и сделал вывод, что при высоких температурах подложки образуются пленки специфической структуры, содержащие включения O_2 в виде комплексов. Автором также показано, что удельное сопротивление пленок сильно зависит от парциального давления O_2 и в меньшей степени — от температуры подложки и материала испарителя. На кривой, отражающей зависимость удельного сопротивления пленок от скорости осаждения, наблюдаются аномальные минимумы, положение которых для пленок CdSe, полученных при различных парциальных давлениях O_2, зависит от отношения количества молекул CdSe (в паровой фазе) и O_2, соударяющихся с подложкой. Установлено, что глубина минимумов определяется парциальным давлением O_2 в процессе осаждения пленки.

Чэн и Хилл [33], исходя из результатов измерений в температурном диапазоне от —100 до 80 °С электропроводности и эффекта Холла в компенсированных пленках CdSe, полученных

вакуумным испарением (при контролируемых значениях скорости осаждения, температуры испарителя и температуры подложки), пришли к заключению, что при температурах выше 0 °С проводимость обусловлена электронами, содержащимися на донорных уровнях, имеющих энергию ионизации 0,186 эВ и концентрацию около 10^{20} см$^{-3}$. При температурах, лежащих в указанном диапазоне, преобладает рассеяние носителей на границах зерен. Для температур, меньших 0 °С, характерна проводимость в примесной зоне. Кутра и др. [58] сообщали, что при термообработке в инертной атмосфере слоев *n*-CdSe, в которые проведена имплантация ионов Se, происходит инверсия типа проводимости с образованием *p*-CdSe. В этих слоях холловская подвижность дырок составляет 0,4 ... 0,6 см^2/(В·с), а концентрация дырок — $4{,}2 \cdot 10^{14}$ ... $9{,}8 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$.

Пленки CdSe, осаждаемые из раствора [46], непосредственно после нанесения имеют темновое удельное сопротивление 10^8 ... 10^9 Ом·см, величина которого зависит от условий роста. Отжиг в вакууме при температуре 300 °С снижает удельное сопротивление пленок до 1 ... 10 Ом·см. Кейнтла [46] изучал влияние отжига, осуществляемого в различных атмосферах, на свойства пленок и установил, что наличие O_2 приводит к увеличению их темнового удельного сопротивления. Роль отжига сводится к тому, что он стимулирует адсорбцию или десорбцию O_2 (аналогичные процессы характерны и для пленок CdS, получаемых методом пульверизации с последующим пиролизом). Концентрация электронов в отожженных пленках CdSe изменяется в пределах $5 \cdot 10^{17}$ ... $5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, а их подвижность — 1 ... 10 см^2/(В·с). Энергия активации донорных уровней (связанных с атомами Cd), найденная из температурной зависимости концентрации носителей (см. рис. 3.8), равна 0,015 эВ. Установлено, что температурная зависимость подвижности носителей имеет вид $\mu \sim T^{1/2}$. Для пленок CdSe, осаждаемых из раствора [59], после очувствления на воздухе отношение фотопроводимости (при освещении белым светом интенсивностью 50 мВт/см^2) к темновой проводимости составляет $2 \cdot 10^3$. Максимум спектральной чувствительности пленок соответствует длине волны 0,7 мкм (см. рис. 3.9), что указывает на собственный характер фотопроводимости. Согласно оценкам, в интервале энергий от 0,21 до 0,26 эВ плотность ловушек приблизительно равна 10^{17} ... 10^{18} см$^{-3}$·эВ$^{-1}$. Показано [46], что введение легирующих примесей Li и Cu приводит к увеличению отношения фотопроводимости к темновой проводимости пленок. При наличии примесей Cu и Ag спектральный диапазон чувствительности расширяется в длинноволновую область.

Темновое удельное сопротивление пленок сплава CdS_xSe_{1-x}, осаждаемых из раствора [46], не зависит от их химического состава. Влияние отжига на свойства пленок сплава и характер-

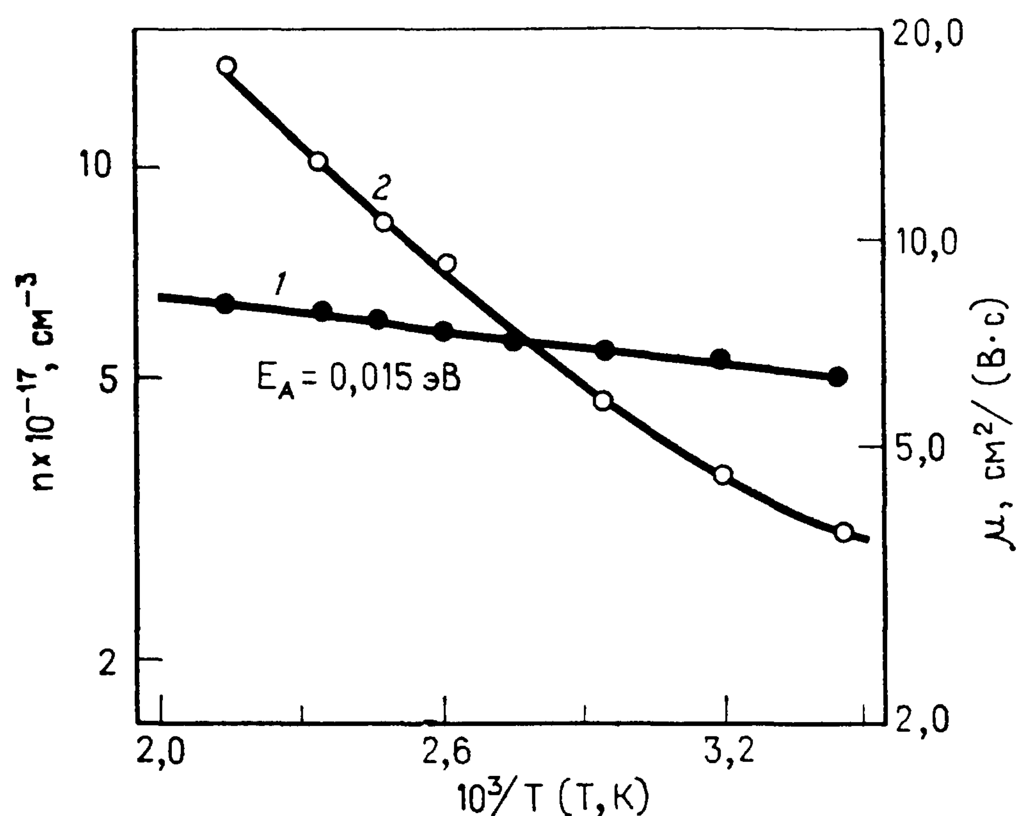


Рис. 3.8. Температурные зависимости концентрации *n* (*1*) и подвижности μ (носителей в отожженных пленках CdSe, осажденных из раствора [46].

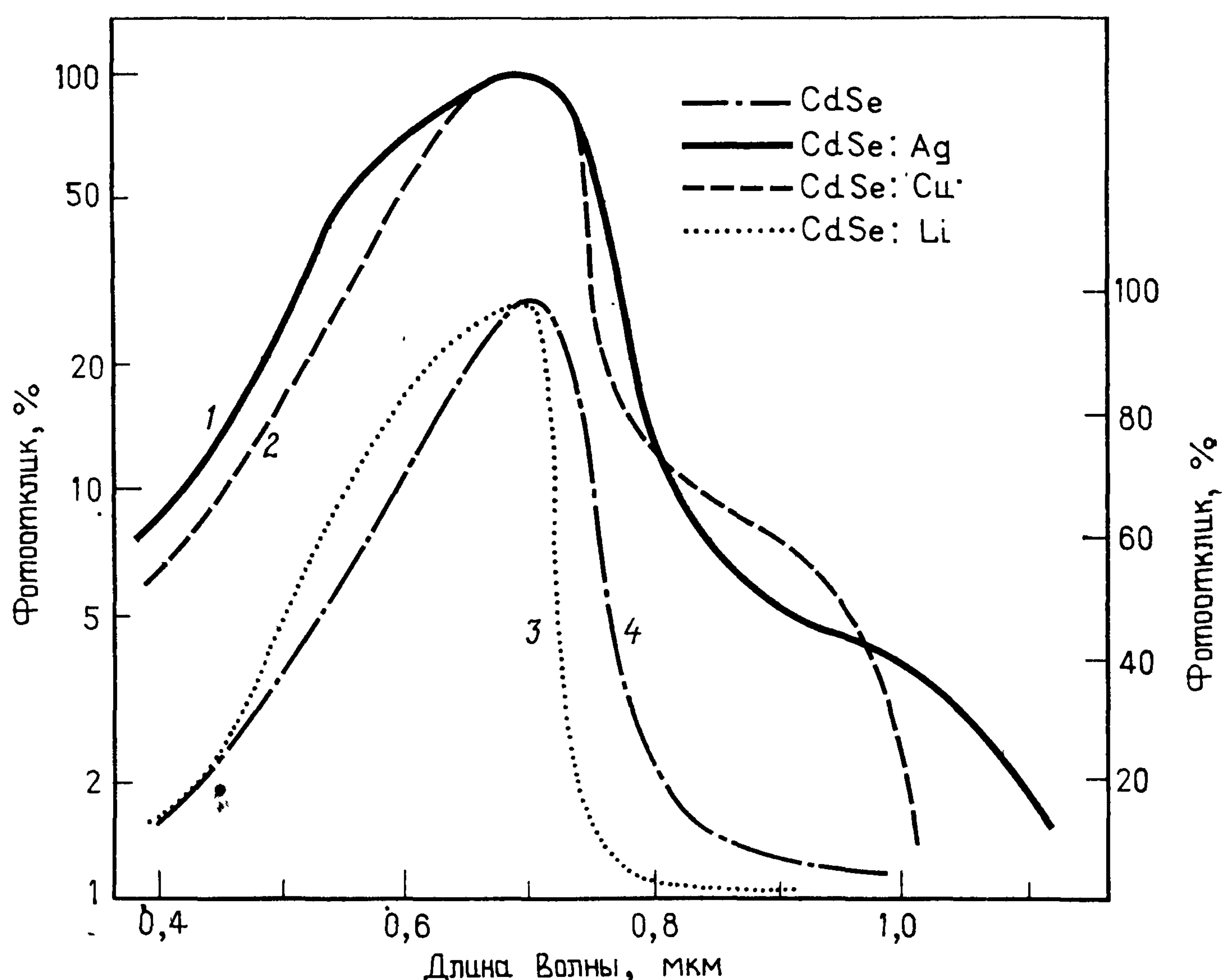


Рис. 3.9. Спектральные зависимости фоточувствительности нелегированных и легированных пленок CdSe, осажденных из раствора [46] Кривые *1*, *2* — левая шкала, кривые *3*, *4* — правая шкала.

ные особенности фотопроводимости аналогичны рассмотренным выше для пленок CdSe. Свечников и Каганович [60] с использованием трехэлектродного варианта метода ионного распыления (ионного распыления в тлеющем разряде, поддерживаемом термоэлектронной эмиссией), а также посредством осаждения из

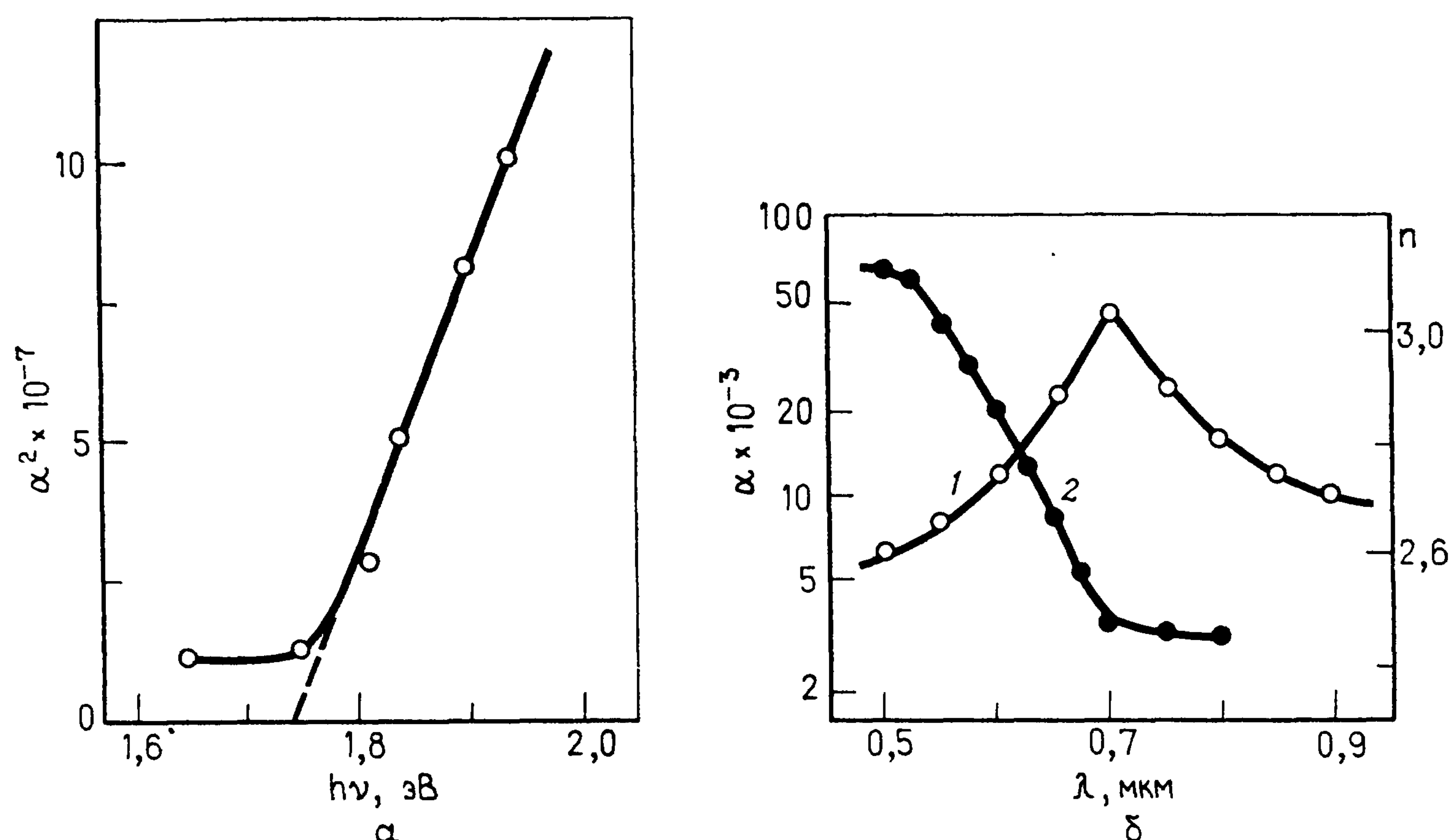


Рис. 3.10. Зависимость квадрата коэффициента поглощения α^2 от энергии фотонов $h\nu$ (*а*) и зависимости показателя преломления *n* (*1*) и α (*2*) от длины волны света λ (б) для пленок CdSe, осажденных из раствора [46]. Величина α измеряется в $см^{-1}$.

раствора получали пленки CdS_xSe_{1-x} с широким диапазоном изменения фотоэлектрических свойств. Фигельсон и др. [56] отмечали, что удельное сопротивление пленок CdS_xSe_{1-x}, осаждаемых методом пульверизации с последующим пиролизом, слабо зависит от их состава, тогда как температура подложки, скорость распыления раствора и скорость осаждения пленок оказывают значительное влияние на их электрические свойства. В пленках CdS_xSe_{1-x} различного состава концентрация электронов изменяется в пределах $10^{17} \ldots 10^{18}$ $см^{-3}$.

3.2.2.3 Оптические свойства

В пленках CdSe, осаждаемых из раствора, происходят прямые оптические переходы, и ширина запрещенной зоны составляет 1,74 эВ. Зависимость квадрата коэффициента поглощения от энергии фотонов, а также зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения от длины волны света показаны на рис. 3.10. Рентч и Бергер [61] отмечают, что спектральное положение края основной полосы поглощения пленок CdSe, полученных вакуумным испарением и не подвергавшихся дополнительной обработке, определяется концентрацией примесей в пленках. В результате высокотемпературного отжига пленок, нанесенных на сильно нагретые подложки, вблизи края поглощения появляются полосы, характерные для экситонного поглощения.

Как показал Кейнтла [46], ширина запрещенной зоны пленок CdS_xSe_{1-x}, полученных осаждением из раствора, плавно изменяется в зависимости от их состава в диапазоне от 1,74 эВ (пленки CdSe) до 2,44 эВ (пленки CdS). Другими исследователями [56] отмечалось аналогичное плавное изменение ширины запрещенной зоны пленок, нанесенных методом пульверизации с последующим пиролизом. Поглощение света в пленках любого состава сопровождается прямыми переходами.

3.2.3 Теллурид кадмия (CdTe)

Пленки CdTe получают вакуумным испарением [63, 64], ионным распылением [63, 65, 66], эпитаксиальным осаждением методом «горячих стенок» [67], пульверизацией с последующим пиролизом [63, 65], с помощью нескольких вариантов газотранспортного метода [63, 65, 66, 68, 69], газотранспортным методом в квазизамкнутом объеме [63, 65, 70—72], посредством трафаретной печати [73, 74] и методом химического осаждения из раствора [75].

3.2.3.1 Структурные свойства

Пленки CdTe, осаждаемые вакуумным испарением при комнатной температуре [64], согласно результатам рентгеноструктурного анализа, кристаллизуются в кубической решетке и содержат небольшое количество свободного теллура. Для пленок, создаваемых при более высокой температуре (150 или 250 °С), характерны гексагональная структура и отсутствие теллура в свободном состоянии. Пленки, полученные при комнатной температуре, после отжига при 300 °С имеют такие же рентгенограммы, как и пленки, нанесенные при температуре 300 °С. Барбе и др. [66] отмечали, что пленки CdTe, конденсирующиеся при ионном распылении поликристаллической мишени, обладают поликристаллической структурой и содержат зерна столбчатой формы, предпочтительное направление роста которых перпендикулярно плоскости подложки. Зерна состоят из многочисленных двойников с характерными размерами ~5 нм, которые образуют чередующиеся слои с гексагональной плотноупакованной и кубической гранецентрированной решетками, расположенные вдоль вытянутых зерен. В случае совместного ионного распыления мишеней из CdTe и Cd при низкой температуре подложки (20 °С) осаждаются пленки с гексагональной структурой, а при повышенной температуре — со смешанной (кубической и гексагональной) структурой. При еще более высокой температуре подложки (350 °С) пленки кристаллизуются только в кубической структуре. Однако, если повысить напряжение на мишени из Cd, то в пленках увеличивается содержание гексагональной фазы и их структура становится менее упорядоченной,

а при температуре подложки 350 °С образуется другая, высокотемпературная гексагональная фаза. Пленки, осаждаемые газотранспортным методом [68], всегда имеют поликристаллическую структуру, и средний размер их зерен возрастает при увеличении температуры подложки. При температуре 500 °С могут быть получены зерна размером 20...30 мкм, а при 600 °С — 50 мкм и более. Согласно результатам Мимила-Аройо и др. [72], при осаждении CdTe на монокристаллические подложки из CdTe газотранспортным методом в квазизамкнутом объеме всегда наблюдается ориентированный рост поликристаллических пленок. Размер зерен существенно зависит от состояния поверхности подложки (изменяемого химическим или термическим травлением, осуществляемым перед осаждением пленки), температуры подложки и скорости роста пленки. Влияние ориентации подложки на особенности эпитаксиального роста пленок CdTe, осаждаемых в квазизамкнутом объеме, изучалось Фаренбрухом и др. [63, 71]. Если ось *c* кристаллической решетки сульфида кадмия, из которого состоит подложка, перпендикулярна плоскости роста пленки, то образуется ярко выраженная эпитаксиальная структура, при этом направление $<111>$ кубической решетки CdTe параллельно оси *c* решетки CdS. Зерна CdTe имеют форму усеченной пирамиды со стороной основания 50 мкм и высотой около 5 мкм. При повышении температуры размер зерен обычно увеличивается. Предварительное термическое травление подложки при температуре 750 °С способствует строго ориентированному эпитаксиальному росту пленки и образованию зерен размером, достигающим 50 мкм и более. Если перед осаждением пленки температура подложки поддерживается на постоянном уровне, соответствующем температуре роста эпитаксиальной пленки, то формируются более мелкие зерна (размером ~20 мкм). В том случае, когда перед осаждением пленки и на начальных стадиях ее роста подложка имеет низкую температуру, зерна становятся еще мельче (~5 мкм). При нанесении CdTe методом трафаретной печати образуются пленки, содержащие кубическую фазу CdTe [74] и состоящие из зерен размером около 10 мкм. Свободная поверхность пленки пронизана порами, в то время как область вблизи границы раздела пленки с подложкой оказывается более плотной. Слои CdTe, осаждаемые электролитическим методом [75], прочно соединены с поверхностью подложки, и для получения высококачественной кристаллической структуры не требуется термообработки.

3.2.3.2. Электрические свойства

Удельное сопротивление пленок CdTe, осаждаемых ионным распылением [66] на подложки с низкой температурой в условиях, когда напряжение к мишени из Cd не приложено, состав-

ляет около 10^8 Ом·см. Если на кадмиевую мишень подается высокое напряжение смещения, то удельное сопротивление пленок снижается до 1 Ом·см. При высоких температурах осаждения удельное сопротивление обычно превышает 10^6 Ом·см. Пленки, получаемые из материала мишени, легированного индием, также оказываются высокоомными даже при интенсивной диффузии In в пленке, что свидетельствует о низкой электрической активности этой легирующей примеси. В легированных индием эпитаксиальных пленках *n*-CdTe, осаждаемых методом «горячих стенок» [67] на подложки, нагретые до 480...500 °C, со скоростью 1...3,7 мкм/ч, подвижность носителей заключена в диапазоне 54...69 см²/(В·с), а их концентрация составляет около $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$. Пленки CdTe, получаемые на подложках, подвергавшихся термическому травлению, имеют значительно более высокую подвижность носителей, достигающую 240 см²/(В·с). Концентрация носителей в этих пленках равна (6...7)·10^{16} см$^{-3}$. В пленках, нанесенных на подложки после термического травления, выявлено наличие температурной зависимости подвижности носителей, что является следствием их рассеяния на границах зерен. Темновое удельное сопротивление пленок CdTe, осаждаемых газотранспортным методом на инородные подложки [68], превышает 10^5 Ом·см. При использовании в качестве источника легирующей примеси HI или CdI_2 могут быть получены пленки CdTe *n*-типа с концентрацией носителей около $3 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$. Однако вследствие травления поверхности пленки теллурида кадмия концентрацию носителей нельзя увеличить путем повышения уровня легирования. Подвижность носителей в этих пленках составляет 20...30 см²/(В·с), а эффективная диффузионная длина дырок внутри зерен, согласно измерениям, равна 0,8...1,5 мкм. Следует отметить, что при проведении процесса осаждения в атмосфере гелия благодаря более слабому травлению CdTe получены пленки с концентрацией носителей порядка 10^{16} см$^{-3}$ и подвижностью в пределах 10...15 см²/(В·с). При использовании в качестве легирующих примесей Sb или P образуются пленки CdTe *p*-типа, обладающие высоким удельным сопротивлением. Низкоомные (10 Ом·см) пленки *n*-CdTe получают при одновременном легировании CdTe йодом и галлием [69]. Эпитаксиальные пленки *p*-CdTe выращивают методом газотранспортного осаждения в квазизамкнутом объеме на легированных индием монокристаллах CdTe, используя в качестве источника материала пленки теллурид кадмия, легированный мышьяком [72]. Согласно результатам измерений термо-э.д.с., в пленках *p*-CdTe, полученных на подложках из сапфира методом газотранспортного осаждения в квазизамкнутом объеме, концентрация дырок равна $5 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$, а их подвижность, ограниченная рассеянием на границах зерен, изменяется от 10^{-3} см²/(В·с) (при 270 К) до 1 см²/(В·с) (при 370 К). Эпи-

таксиальные пленки CdTe, выращенные на монокристаллических подложках из CdS, имеют в 10^3 раз более низкое удельное сопротивление. Для слоев CdTe (толщиной 10 мкм), создаваемых печатным методом, характерно удельное сопротивление 0,1... 1 Ом·см, близкое к удельному сопротивлению массивных образцов CdTe, которые служат исходным материалов для получаемой пленки [73].

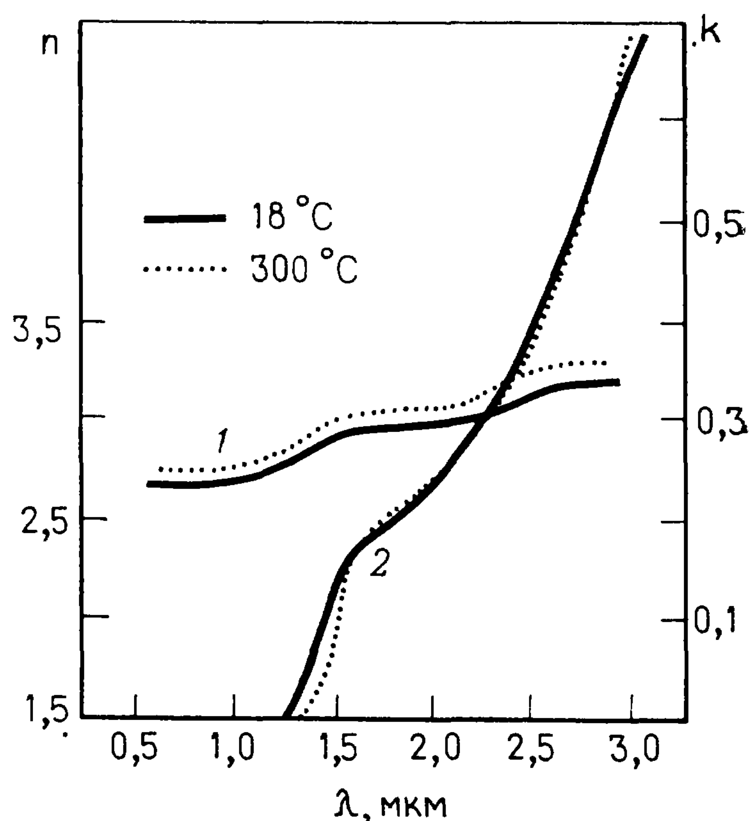


Рис. 3.11. Спектральные зависимости показателей преломления *n* (*1*) и поглощения *k* (*2*) пленок CdTe, полученных методом вакуумного испарения при двух различных температурах подложки [64].

3.2.2.3 Оптические свойства

Оптические постоянные *n* и *k* тонких поликристаллических пленок CdTe в диапазоне длин волн от 0,3 мкм до 3,0 мкм определены Тутупалли и Томлином [64] с использованием измеренных значений коэффициентов отражения и пропускания пленок при нормальном падении излучения. Анализ данных по поглощению излучения в пленках CdTe показывает, что ширине запрещенной зоны, равной 1,50 эВ, соответствуют прямые оптические переходы, а энергия спин-орбитального расщепления в валентной зоне составляет 0,88 эВ. Возможны также непрямые переходы, которым отвечает ширина запрещенной зоны 1,82 эВ. Спектральные зависимости *n* и *k* пленок CdTe приведены на рис. 3.11.

3.2.4 Фосфид индия (InP)

Тонкие слои InP получают химическим осаждением из паров металлорганических соединений [76], химическим осаждением из паровой фазы [77—79], испарением [80] и планарным реактивным осаждением [81].

3.2.4.1 Структурные свойства

При комнатной температуре InP имеет структуру сфалерита с постоянной кристаллической решетки *a*, равной 0,6869 нм [80]. При испарении InP из одного источника могут быть получены как кристаллические, так и аморфные пленки, содержащие включения In и P в элементарной форме [80]. При низкой температуре подложки и высокой скорости осаждения образуются

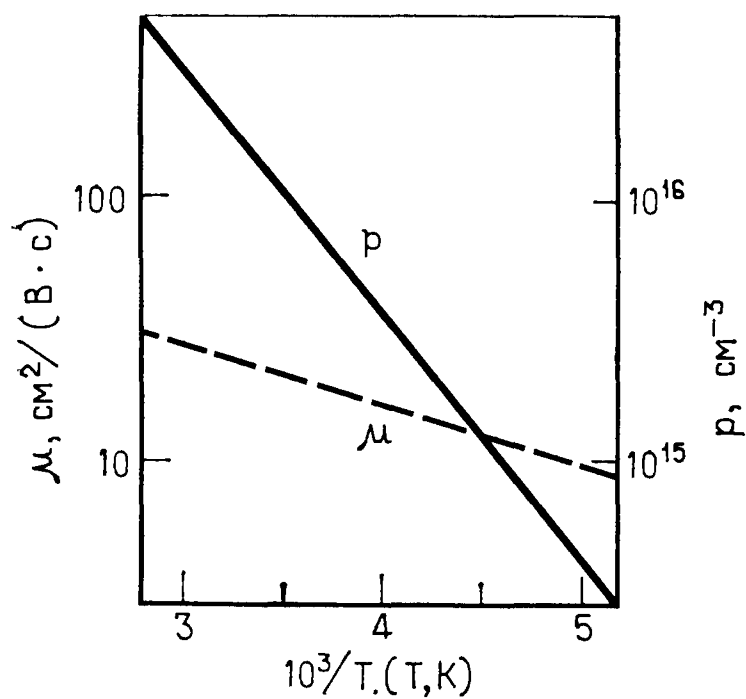


Рис. 3.12. Температурные зависимости подвижности μ и концентрации p носителей в пленках InP, осажденных методом вакуумного испарения [80].

пленки, обогащенные фосфором, а при высокой температуре подложки и низкой скорости осаждения — пленки с избыточным содержанием индия. Испарение из двух источников элементарных In и P приводит к формированию пленок, состоящих из одной фазы, с размером зерен более 1 мкм (при температуре подложки 500 К). При химическом осаждении InP из паровой фазы образуются поликристаллические пленки с разориентированной структурой [77]. Пленки InP, нанесенные на подложки из углерода, состоят из более крупных зерен, чем пленки, выращиваемые на молибденовых подложках, хотя в обоих случаях размер зерен сравним с диффузионной длиной носителей в InP ($\lesssim 1$ мкм). В работе Сэйто и др. [79] показано, что структурные свойства пленок n-InP, полученных на молибденовых подложках методом химического осаждения из паровой фазы, меняются в зависимости от температуры и продолжительности осаждения и не зависят от концентрации реакционноспособного газа. Пленки n-InP, получаемые на подложках, нагретых до 600 °C, имеют столбчатую структуру с преимущественной ориентацией зерен относительно направления $<110>$. При температуре подложки ниже 550 °C или при толщине пленки менее 5 мкм зерна ориентированы случайным образом. Пленки p-типа, независимо от условий осаждения, состоят из разориентированных зерен. При увеличении концентрации легирующей примеси (Zn) наблюдается тенденция к образованию нитевидных кристаллов InP. Легированные бериллием пленки InP толщиной ~ 1 мкм, получаемые при температуре 280 °C методом планарного реактивного осаждения [81] на поверхности рекристаллизованных пленок CdS, имеют совершенную эпитаксиальную структуру, а размер зерен InP в продольном направлении (~ 40 мкм) совпадает с размером зерен подложки. При температуре подложки 380 °C эпитаксиальная структура является несовершенной вследствие образования промежуточного слоя InCdS.

3.2.4.2 Электрические свойства

Для нелегированных эпитаксиальных пленок InP n-типа, выращиваемых на монокристаллических подложках из арсенида галлия, легированного хромом [76], при концентрации электро-

нов менее 10^{16} $см^{-3}$ характерно увеличение их подвижности одновременно с повышением концентрации. Значительное влияние на подвижность носителей оказывают сравнительно небольшие потенциальные барьеры в пленке, появление которых вызвано ее структурными несовершенствами. В эпитаксиальных пленках InP, получаемых на подложках из фосфида индия, легированного железом, концентрация электронов превышает 10^{16} $см^{-3}$. Согласно результатам измерений, при температурах 77 и 296 К подвижность электронов в пленках InP, нанесенных на подложки из GaAs, легированного хромом, равна соответственно 10 500 и 3 100 $см^2/(В \cdot с)$, а в пленках, осажденных на подложки из InP, легированного железом,— 16 600 и 3 540 $см^2/(В \cdot с)$. Наличие в пленках *p*-InP, получаемых вакуумным испарением [80], температурной зависимости подвижности носителей (показанной на рис. 3.12) свидетельствует об их рассеянии границами зерен. Установлено, что высота барьера на границах зерен составляет 0,04 эВ. Энергия активации, определенная из температурной зависимости концентрации носителей, равна 0,19 эВ. Бахман и др. [77] методом химического осаждения из паровой фазы выращивали на подложках из InP, легированного железом, эпитаксиальные слои InP с примесью цинка, имеющие удельное сопротивление 0,07 Ом$\times$$\times$см при концентрации дырок $9 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$ и их подвижности 97 $см^2/(В \cdot с)$. Сэйто и др. [79] сообщали о существовании проводимости *n*-типа в нелегированных поликристаллических пленках InP, получаемых методом химического осаждения из паровой фазы, у которых в зависимости от температуры осаждения концентрация электронов изменяется от 10^{15} до 10^{17} $см^{-3}$ (при повышении температуры концентрация носителей увеличивается). Как показали измерения, подвижность электронов в этих пленках приблизительно равна 10 $см^2/(В \cdot с)$, а удельное сопротивление пленок составляет 10...100 Ом·см. Электрические свойства пленок InP, легированных серой, находятся в сильной зависимости от условий процесса осаждения и концентрации примеси. Пленки *p*-InP, легированные цинком, имеют удельное сопротивление 18 Ом·см, которому соответствуют концентрация дырок $4{,}6 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$ и их подвижность 7,5 $см^2/(В \cdot с)$. Оценочные расчеты показали, что в пленках *p*-типа диффузионная длина электронов составляет около 0,2 мкм.

3.2.5 Фосфид цинка (Zn_3P_2)

Для нанесения тонких пленок Zn_3P_2 на различные подложки успешно применяются вакуумное испарение [82, 83], химическое осаждение из паровой фазы [68], а также метод газотранспортного осаждения в квазизамкнутом объеме [84].

3.2.5.1 Структурные свойства

В массивных образцах Zn_3P_2 элементарная ячейка кристаллической решетки соответствует тетрагональной сингонии и имеет параметры $a=b=0{,}8097$ нм и $c=\sqrt{2}a=1{,}145$ нм. На свойства пленок, получаемых вакуумным испарением, значительное влияние оказывает температура подложки и менее существенное — температура испарителя [83]. При увеличении температуры подложки до 200 °C и выше образуются пленки с более упорядоченной ориентацией зерен. Степень их ориентации, определяемая отношением площадей, заключенных на рентгенограммах под дифракционными пиками, соответствующими направлениям $<004>$ и $<400>$, повышается при увеличении толщины пленки. Для пленок толщиной более 10 мкм характерна очень высокая степень ориентации зерен относительно базисной плоскости. Размер зерен в пленках составляет 1...2 мкм, а глубина поверхностного рельефа увеличивается при возрастании толщины пленки. Структурные особенности пленок Zn_3P_2, осаждаемых газотранспортным методом в квазизамкнутом объеме [84] в атмосфере Ar и H_2, зависят в основном от степени загрязнения аргона кислородом. Установлено, что в атмосфере водорода скорость роста пленки выше, чем в аргоне.

3.2.5.2 Электрические свойства

Пленки Zn_3P_2, получаемые методом вакуумного испарения, при оптимальных условиях осаждения обладают удельным сопротивлением порядка 10^5 Ом·см. При повышении степени ориентации зерен удельное сопротивление уменьшается [83]. Пленки имеют проводимость *p*-типа, причем подвижность дырок составляет 10...40 $см^2/(В \cdot с)$. В результате отжига при температуре не ниже 250 °C и соответствующих парциальных давлениях паров Zn и P удельное сопротивление пленок может понижаться с 10^5 до 10 Ом·см [82]. Энергия активации проводимости пленок Zn_3P_2, выращиваемых методом газотранспортного осаждения в квазизамкнутом объеме [84], составляет 0,11 эВ при повышенных температурах и 0,04 эВ при пониженных температурах. Пленки, получаемые при 600 °C методом химического осаждения из паровой фазы [68], при комнатной температуре имеют удельное сопротивление 200...400 Ом·см, подвижность дырок 10...12 $см^2/(В \cdot с)$ и эффективную диффузионную длину дырок внутри зерен около 0,5 мкм. Для сравнения: диффузионная длина дырок в монокристаллическом фосфиде цинка, рассчитанная по измеренной спектральной зависимости фоточувствительности, заключена в интервале 5...10 мкм [85].

3.2.5.3 Оптические свойства

Вблизи края поглощения массивных кристаллов Zn_3P_2 зависимость коэффициента поглощения (при его значениях менее 1500 $см^{-1}$) от энергии излучения имеет экспоненциальную форму. В тонких пленках при аналогичных значениях коэффициента поглощения указанная зависимость также является экспоненциальной, однако коэффициент поглощения изменяется более плавно. Фейген [83] высказал предположение, что при более высоких значениях коэффициента поглощения оптические переходы, вероятно, являются прямыми и ширина запрещенной зоны примерно равна 1,6 эВ. Согласно расчетам, показатель преломления пленок в ближней инфракрасной области составляет 3,3±0,1 (см. рис. 3.13).

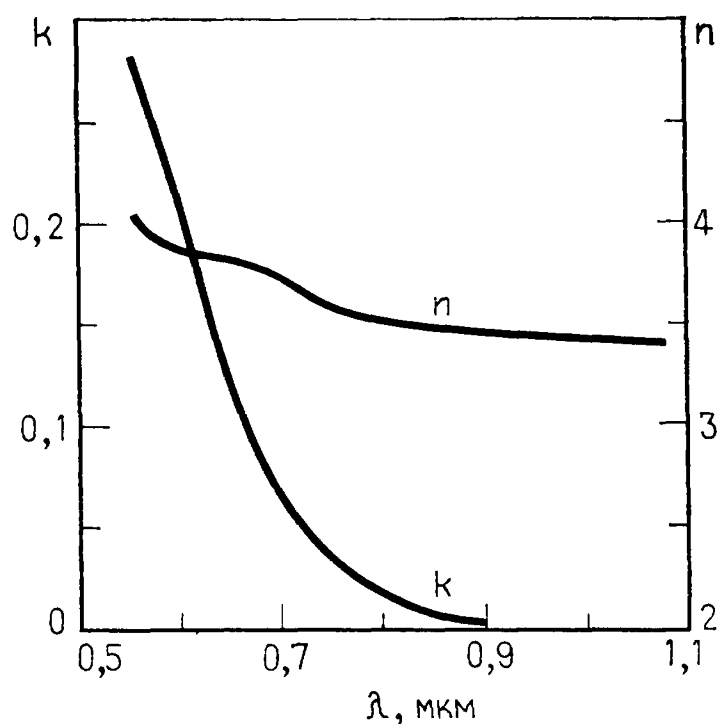


Рис. 3.13. Спектральные зависимости оптических постоянных n и k пленок Zn_3P_2 [83].

3.2.6 Арсенид галлия (GaAs)

Тонкие пленки GaAs, предназначенные для изготовления солнечных элементов, получают в основном методами химического осаждения из паров металлорганических соединений [86—89] и химического осаждения из паровой фазы [90—94], хотя осуществляют также ионное распыление [95], молекулярно-лучевую [96, 97] и газовую [98] эпитаксии. Пленки сплавов на основе GaAs, таких, как GaAlAs, GaAsP и GaInAs, выращивают различными методами, в том числе химическим осаждением из паровой фазы [94], химическим осаждением из паров металлорганических соединений [99—101], а также методами молекулярно-лучевой [96, 97, 102, 103], газовой [103, 104] и жидкофазной [103, 105] эпитаксий.

3.2.6.1 Структурные свойства

Чу и др. [93] сообщали, что при определенных условиях осаждения GaAs химическим методом из паровой фазы на вольфрамовые подложки, покрытые слоем графита, могут быть получены сплошные пленки толщиной менее 2 мкм. Параметры процесса осаждения, в частности температура подложки, состав и скорость потоков химически активных газов, а также концентрация хлористого водорода у поверхности подложки, оказывают существенное влияние на микроструктуру пленок. Присутствие хлористого водорода способствует уменьшению

скорости зародышеобразования, росту более крупных кристаллов и насыщению химических связей на границах зерен. Средний размер зерен возрастает по мере увеличения толщины пленки GaAs и составляет около 10 мкм при ее толщине 20...25 мкм и около 5 мкм при толщине 8...10 мкм. В пленках, осаждаемых химическим методом из паровой фазы на сильно нагретые подложки, преимущественной ориентации зерен не наблюдается. При низком молярном соотношении арсина и хлористого водорода (равном 0,5...1) повышение температуры подложки способствует формированию более крупных зерен. Их средний размер достигает максимального значения при 750...775 °С и уменьшается при дальнейшем возрастании температуры. При высоком молярном соотношении арсина и хлористого водорода (равном, например, 2) средний размер зерен не зависит от температуры подложки в интервале 725...775 °С и уменьшается при более высоких температурах. Если температура подложки равна 725...750 °С, то увеличение концентрации арсина в реакционноспособной смеси приводит к укрупнению зерен. Для пленок GaAs, осаждаемых на слабо нагретые подложки, при низкой концентрации арсина характерна ярко выраженная преимущественная ориентация зерен относительно направления $<110>$, а при высокой концентрации арсина — относительно направления $<111>$ [92]. При использовании метода химического осаждения из паров металлорганических соединений Вернон и др. [88] получили пленки GaAs толщиной 5 мкм, размер зерен которых после рекристаллизации в потоке арсина достигал 0,2...0,5 мм.

3.2.6.2 Электрические свойства

Пленки GaAs, осаждаемые на покрытые слоем вольфрама графитовые подложки химическим методом из паровой фазы и не содержащие специально введенной легирующей примеси [94], имеют проводимость *n*-типа и концентрацию носителей $5 \cdot 10^{16}...10^{17}$ см$^{-3}$. В легированных пленках (при использовании H_2S в качестве источника примеси) концентрация носителей повышается до $2 \cdot 10^{18}...5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. При температуре осаждения 750 °С концентрация носителей в пленках GaAs по существу не зависит от состава химически активной смеси [92]. Однако при более высоких температурах концентрация носителей уменьшается в случае возрастания молярного соотношения арсина и хлористого водорода. Диффузионная длина неосновных носителей в пленках GaAs, получаемых химическим осаждением из паровой фазы, согласно оценкам, составляет 0,2... 0,4 мкм [92]. Пленки GaAs, выращиваемые на графитовых подложках [91], имеют диффузионную длину носителей в пределах 0,5...0,8 мкм. Концентрация носителей в пленках GaAs, осаж-

даемых химическим методом из паров металлорганических соединений [87], равна $6\cdot10^{16}$ $см^{-3}$, а диффузионная длина дырок в монокристаллических пленках, как показали измерения, превышает 2 мкм. Янгом и др. [106] проведены измерения электрических характеристик поликристаллических пленок GaAs, легированных селеном и цинком, осаждение которых проводилось химическим методом из паров металлорганических соединений. Авторами установлено существование температурной зависимости удельного сопротивления пленок и подвижности носителей в широком интервале температур. Полученные результаты согласуются с предположением о рассеянии носителей на границах зерен.

Электрические свойства сплавов на основе GaAs зависят главным образом от их состава.

3.2.7 Сульфид кадмия (CdS)

Сульфид кадмия относится к наиболее широко исследованным тонкопленочным полупроводниковым материалам. Осаждение слоев CdS, пригодных по своему качеству для изготовления солнечных элементов, осуществляется с помощью различных методов. К ним относятся: вакуумное испарение [107—130], пульверизация с последующим пиролизом [109, 131—143], ионное распыление [144—148], молекулярно-лучевая [149] и газовая [150] эпитаксии, газотранспортное осаждение в квазизамкнутом объеме [114, 151], химическое осаждение из паровой фазы [163], трафаретная печать [152, 153], осаждение из раствора [154—156], анодирование [157] и электрофорез [164].

3.2.7.1 Структурные свойства

Пленки CdS, получаемые вакуумным испарением и предназначенные для создания солнечных элементов, обычно имеют толщину 15...30 мкм, и их осаждение проводят со скоростью 0,5...3 мкм/мин при температуре подложки 200...250 °С и температуре испарителя 900...1050 °С [113, 117, 130]. При этих условиях пленки CdS кристаллизуются в структуре вюртцита и оказываются ориентированными таким образом, что плоскость (002) параллельна, а ось *c* перпендикулярна поверхности подложки. Как показано на рис. 4.2, пленки имеют столбчатую структуру, причем каждый столбик представляет собой отдельное зерно. Размер зерен в таких пленках, как правило, изменяется от 1 до 5 мкм, хотя сообщалось [130] о получении и более крупных зерен размером до 10 мкм. Следует отметить, что пленки меньшей толщины состоят из более мелких разориентированных зерен [121]. На кристаллическую структуру и микроструктуру пленок существенное влияние оказывает температура подложки в процессе осаждения.

Ванкар и др. [111] и Дас [116], исследуя зависимость структурных свойств пленок $Zn_xCd_{1-x}S$, получаемых вакуумным испарением, от температуры подложки, установили, что кристаллографическая структура и параметры кристаллической решетки пленок CdS в значительной мере определяются температурой их осаждения. Пленки CdS, получаемые при температуре подложки в интервале от комнатной до 150 °C, имеют структуру сфалерита, тогда как при температуре подложки 170 °C и выше пленки кристаллизуются в структуре вюртцита. В диапазоне температур от 150 до 170 °C пленки имеют двухфазную структуру, состоящую из смеси сфалерита и вюртцита. При температуре осаждения, равной или превышающей 200 °C, образуются пленки с преимущественной ориентацией зерен. Повышение температуры осаждения пленок CdS приводит к увеличению размера зерен. Размеры поверхностных неровностей пленок при возрастании температуры подложки сначала увеличиваются, а затем при температуре более 150 °C уменьшаются, вероятно, вследствие повторного испарения CdS. В пленках, нанесенных при температуре выше 200 °C, обнаружены раковины [116].

Для получения зерен размером, достигающим 100...800 мкм, Фрааз и др. [125] осуществляли рекристаллизацию полученных вакуумным испарением пленок CdS посредством их термообработки в потоке H_2S. При этом изменялась ориентация оси *c* кристаллической решетки CdS и наблюдалось разрушение столбчатой микроструктуры пленок. Согласно результатам Амита [113], при увеличении толщины пленок наблюдаются укрупнение зерен, повышение степени их преимущественной ориентации, а также степени ориентации оси *c* в направлении на испаритель; кроме того, возрастают размеры поверхностных неровностей. Холл [119] отмечает, что в пленках CdS непосредственно после осаждения ось *c* зерен обычно отклонена от нормали к поверхности подложки в среднем на угол, равный 19°. Кривая распределения угла отклонения оси *c* относительно средней величины имеет гладкую форму, а полуширина распределения на уровне, соответствующем половине максимума, составляет 10...12°. В результате последующей термообработки пленок при температуре 190 °C и высоком давлении ($\sim 7 \cdot 10^5$ Па) полуширина указанного распределения на уровне половины максимума уменьшается до 3°.

Исходя из результатов электронно-микроскопических исследований, Цэнг [121] сделал вывод о том, что в верхнем слое пленок CdS со структурой вюртцита содержатся зерна с наклонными границами и их угол разориентации изменяется от 9 до 40°. Основная же часть границ зерен параллельна друг другу. Дэре и Парик [108] отмечали, что степень упорядочения структуры, совершенство кристаллической решетки и качество

огранки кристаллитов повышаются при создании более глубокого вакуума в процессе осаждения пленок CdS. Ромео и др. [107] изучали влияние отношения концентраций атомов Cd и S на свойства пленок CdS, напыляемых с применением двух испарителей. Авторами показано, что пленки высокого качества могут быть получены в широком диапазоне отношений концентраций Cd и S, однако наилучшие результаты обеспечивает отношение, равное 1,5. Кроме того, более совершенную кристаллическую структуру имеют пленки CdS, в которых концентрация легирующей примеси (в данном случае — индия) достигает предела растворимости.

Наиболее важным параметром, влияющим на кристаллографические характеристики и микроструктуру пленок CdS, получаемых методом пульверизации с последующим пиролизом, является температура подложки в процессе осаждения [131, 134, 158]. Однако размер зерен и степень их ориентации (если происходит рост упорядоченной структуры) зависят также от ряда других факторов, в том числе от состава соли, содержащейся в распыляемом растворе [136, 159], отношения концентраций катионов и анионов [131—134, 140, 141, 143], а также от вида легирующей примеси [134, 140].

Рис. 3.14 иллюстрирует влияние отношения концентраций Cd и S, температуры подложки, толщины пленки, легирующей примеси, наличия на подложке других слоев и отжига, осуществляемого после осаждения, на степень ориентации пленок CdS. Необходимо отметить, что эти результаты не носят общего характера и что различными авторами при аналогичных условиях осаждения были получены пленки с разными направлениями ориентации. Пленки CdS, осаждаемые с применением раствора соли уксусной кислоты, состоят из очень мелких зерен [159]. При использовании растворов хлоридов образуются более крупные зерна с определенным направлением ориентации оси *c* [136, 159]. Обычно в пленках CdS, получаемых методом пульверизации с последующим пиролизом, размер зерен составляет 0,1...0,5 мкм, однако, согласно сообщениям некоторых авторов [132, 138], он может достигать 1...4 мкм. Наличие таких примесей, как In и Ag, способствует укрупнению зерен; нерастворимые же примеси, подобные Al_2O_3 [135, 160, 161], присутствующие в сколько-нибудь значительной концентрации, препятствуют рекристаллизации пленок CdS, а также вызывают резкое уменьшение размеров зерен и нарушение их преимущественной ориентации.

Вследствие выделения Al_2O_3 на границах зерен поверхность пленок CdS приобретает лабиринтную структуру. Поверхностный рельеф пленок нелегированного сульфида кадмия и CdS с примесью Al_2O_3 показан на рис. 4.3. Ма и Бьюб [158] отмечают, что пленки, осаждаемые методом пульверизации с последую-

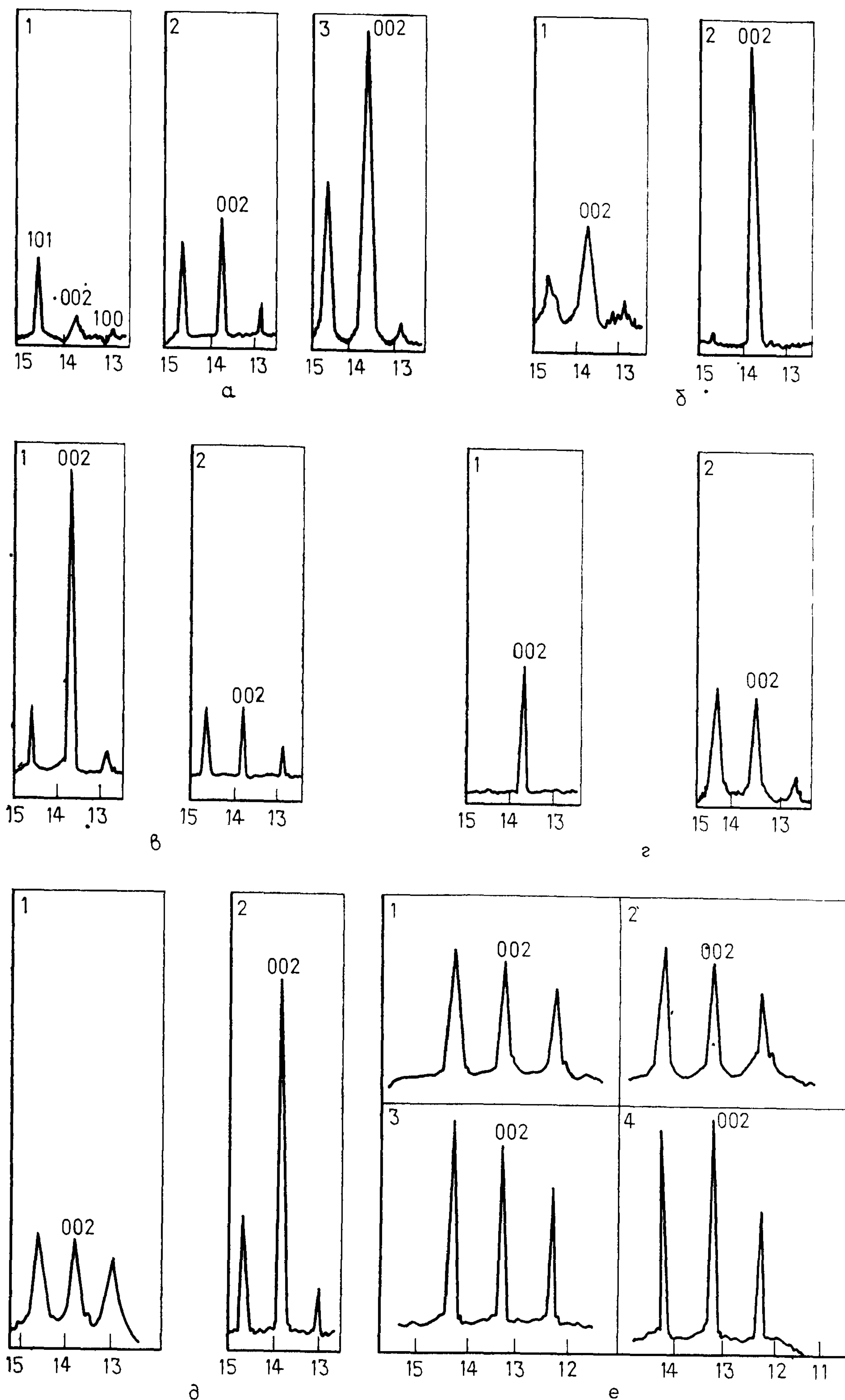


Рис. 3.14. Влияние отношения концентраций атомов Cd и S (*а*), температуры подложки (*б*), толщины пленки (*в*), легирующей примеси (*г*), наличия на подложке других слоев (*д*) и отжига, проводимого после осаждения (*е*) на степень ориентации пленки.

а) температура подложки $T_П$ =340 °С; *1* — Cd : S=0,5; *2* — Cd : S=2; *3* — Cd : S=1;
б) Cd : S=1; *1* — $T_П$=300 °С; *2* — $T_П$ =420 °С;
в) $T_П$ =380 °С; *1* — d=4,3 мкм; *2* — d=1,8 мкм;
г) Cd : S=1, $T_П$ =400 °С, d=6 мкм; *1* — нелегированная пленка; *2* — пленка, легированная Al (5 %);
д) $T_П$ =380 °С; *1* — пленка толщиной 4,3 мкм, легированная Al (5 %); *2* — пленка толщиной 4,3 мкм, легированная Al (5 %), и нелегированная пленка (общая толщина 9 мкм),
е) Cd : S=0,5; *1* — нелегированная пленка до отжига; *2* — пленка, легированная Zn, до отжига; *3* — нелегированная пленка после отжига; *4* — пленка, легированная Zn, после отжига.

щим пиролизом на подложки, имеющие низкую ($\lesssim$400 °C) и высокую (>400 °C) температуру, кристаллизуются в структуре сфалерита и вюртцита соответственно. Однако, по мнению Банерджи и др. [139], тип формирующейся кристаллической структуры не зависит от температуры осаждения пленки. Отличительными свойствами пленок, получаемых данным методом, являются их высокая адгезия к подложке и наличие сплошности даже при небольшой толщине.

Для пленок CdS, осаждаемых с помощью ионного распыления, характерна более высокая степень ориентации оси *c* по сравнению с пленками, получаемыми вакуумным испарением [148]. Кроме того, при их одинаковой толщине в пленках, создаваемых методом ионного распыления, содержится меньшее количество сквозных пор. Эти пленки [145] обычно состоят из зерен меньшего размера ($\lesssim$1 мкм), тем не менее они обладают столбчатой структурой. Пленки CdS, образующиеся при ионном распылении, всегда кристаллизуются в гексагональной структуре с преимущественной ориентацией оси *c* относительно нормали к поверхности подложки [162]. Пил и Меррэй [147] отмечают, что при таком способе нанесения пленок в них присутствуют захваченные в процессе роста ионизированные частицы газа, в котором возбуждается разряд. Митчел и др. [114] с помощью газотранспортного осаждения в квазизамкнутом объеме получили пленки CdS толщиной 1...3 мкм с размером зерен в этих же пределах и не обнаружили взаимосвязи между величиной зерен и температурой подложки в интервале 325...500 °C. Согласно результатам Ёсикава и Сакай [151], температура подложки оказывает влияние на морфологию поверхности пленок, осаждаемых данным методом, причем для получения гладкой поверхности подложку необходимо нагреть до высокой температуры. Однако при очень высокой температуре наблюдается рост нитевидных кристаллов. При газотранспортном осаждении пленок CdS в квазизамкнутом объеме ось *c* их кристаллической решетки направлена почти перпендикулярно плоскости подложки.

Эпитаксиальные пленки CdS [149—151, 163] были получены на подложках из GaAs, CdTe, Ge, шпинели, Au, Al и InP. Пленки CdS, выращиваемые методом молекулярно-лучевой эпитаксии на поверхности шпинели и Au, имеют структуру вюртцита, а при использовании подложек из Al — структуру сфалерита [149]. Методом газовой эпитаксии [150] проводилось осаждение монокристаллических слоев CdS гексагональной[1)]

[1)] В используемой для описания гексагональных структур четырехкомпонентной системе обозначений Миллера—Браве третий индекс, однозначно определяемый первыми двумя, равен их сумме, взятой с обратным знаком. Если индекс имеет отрицательное значение, то над ним принято ставить знак минус. — *Прим. перев.*

модификации на грани (111), (110) и (100) кристаллов InP; при этом отмечены следующие виды гетероэпитаксиального роста: (0001) CdS‖(111) InP, $(01\bar{1}3)$ CdS‖(110) InP и $(30\bar{3}4)$ CdS‖(100)InP.

Пленки CdS, осаждаемые из раствора, состоят из мелких зерен размером не более 100 нм. При уменьшении скорости роста пленки и повышении температуры ванны образуются более крупные зерна. Структура пленок, выращиваемых таким способом, может меняться в зависимости от условий осаждения. Пленки CdS, получаемые из раствора, содержащего комплексное соединение $Cd(NH_3)^{2+}{}_4$, при изменении параметров процесса осаждения кристаллизуются в структуре сфалерита, вюртцита или в смешанной структуре, тогда как применение растворов, в состав которых входят комплексные соединения $Cd(CN)^{2-}{}_4$ и $Cd(en)^{2+}{}_3$, всегда приводит к формированию пленок, имеющих структуру вюртцита с осью *c*, перпендикулярной подложке [155, 156].

3.2.7.2 Электрические свойства

Изменение условий осаждения резко меняет электрические свойства тонких пленок CdS. Пленки CdS, получаемые вакуумным испарением и применяемые в солнечных элементах, обычно имеют удельное сопротивление $1 \ldots 10^3$ Ом·см [116, 118, 130] и концентрацию носителей $10^{16} \ldots 10^{18}$ см$^{-3}$ [80, 108, 116, 117, 126]. Пленки всегда обладают проводимостью *n*-типа, что обусловлено отклонением их состава от стехиометрического вследствие наличия вакансий серы и избыточного количества кадмия. Подвижность носителей составляет $0{,}1 \ldots 10$ см^2/(В·с) [108, 116, 126]. Согласно результатам измерений, диффузионная длина неосновных носителей в пленках, осаждаемых вакуумным испарением, изменяется от 0,1 до 0,3 мкм [116, 120, 165]. Концентрация носителей возрастает при повышении скорости роста пленок CdS [129] и увеличении их толщины [113]; при этом наблюдается соответствующее снижение удельного сопротивления.

Электрические свойства пленок в значительной степени зависят от отношения концентраций атомов Cd и S в процессе испарения, а также от наличия легирующих примесей [107]. Пленки CdS, легированные In, при осаждении которых концентрационное отношение Cd и S составляет 1,5, отличаются наиболее высокими электрическими и структурными характеристиками. Низкие значения удельного сопротивления, достигающие 10^{-3} Ом·см при подвижности носителей 90 см^2/(В·с), получены у пленок CdS с концентрацией индия, равной 1,5 %. На рис. 3.15 приведены зависимости удельного сопротивления и подвижности носителей от отношения концентраций Cd и S

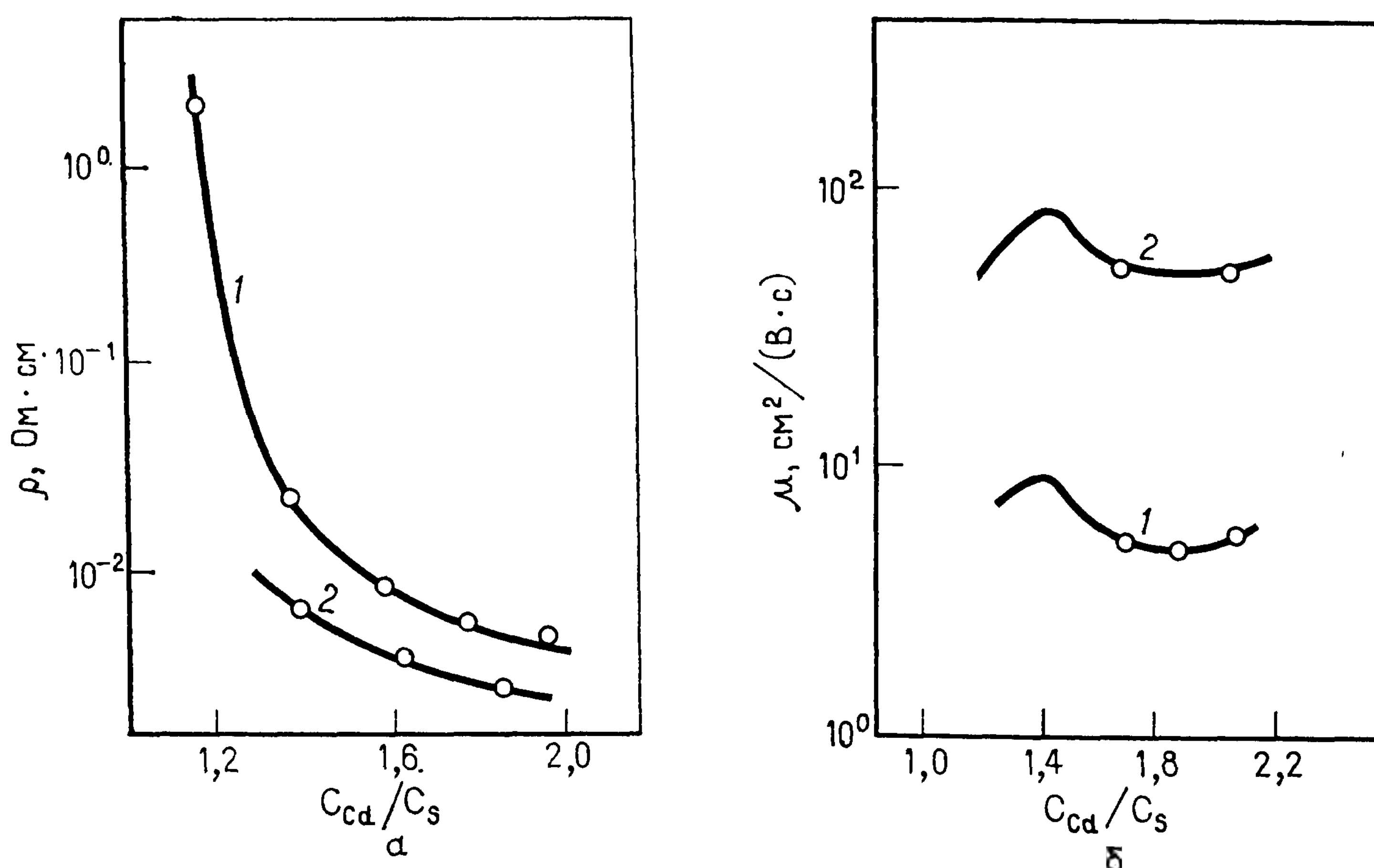


Рис. 3.15. Зависимости удельного сопротивления ρ (*а*) и подвижности μ (*б*) носителей в пленках CdS, полученных вакуумным испарением и легированных индием, от отношения концентраций атомов Cd и S в потоке пара [107]-*1* — концентрация In — 1 %; *2* — концентрация In — 1,5 %.

для двух пленок CdS с различной концентрацией In, нанесенных методом вакуумного испарения. Вэнг [110] сообщал, что при увеличении массовой доли In примерно до 2 % концентрация носителей возрастает почти на три порядка величины, а также значительно повышается их подвижность. При более высоком содержании легирующей примеси концентрация носителей не увеличивается, а их подвижность незначительно понижается. Однако при малых уровнях легирования индием для пленок характерны низкие значения как концентрации носителей, так и подвижности. При осаждении легированных пленок (с содержанием индия ~2 %) концентрация носителей и их подвижность, как показано на рис. 3.16, очень слабо зависят от температуры подложки в широком температурном интервале. Легирование пленок CdS медью приводит к противоположному эффекту — уменьшению концентрации носителей и повышению на несколько порядков величины удельного сопротивления [126]. Помимо этого снижается подвижность электронов.

Несколькими авторами [108, 122, 126] исследовался механизм переноса носителей заряда в пленках, получаемых методом вакуумного испарения. Дэппи и Кассинг [122] связывают особенности электрических свойств пленок с преобладающим влиянием однотипных глубоких уровней, появление которых обусловлено вакансиями серы. Энергетические характеристики этих уровней определяются количеством вакансий серы, и если их концентрация невелика ($<10^{17}$ см$^{-3}$), то локальные уровни

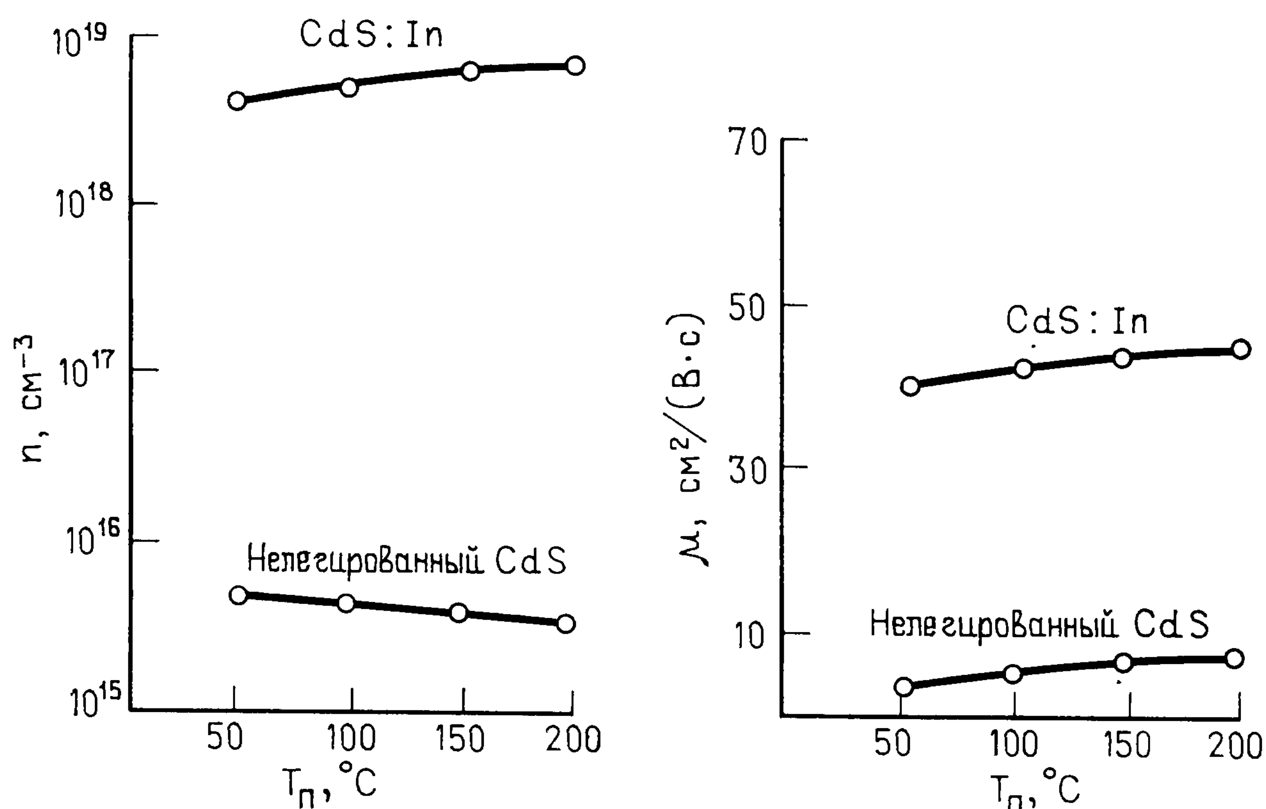


Рис. 3.16. Зависимости концентрации n и подвижности μ носителей от температуры подложки $T_п$ для нелегированных и легированных индием пленок CdS, полученных дискретным испарением [110].

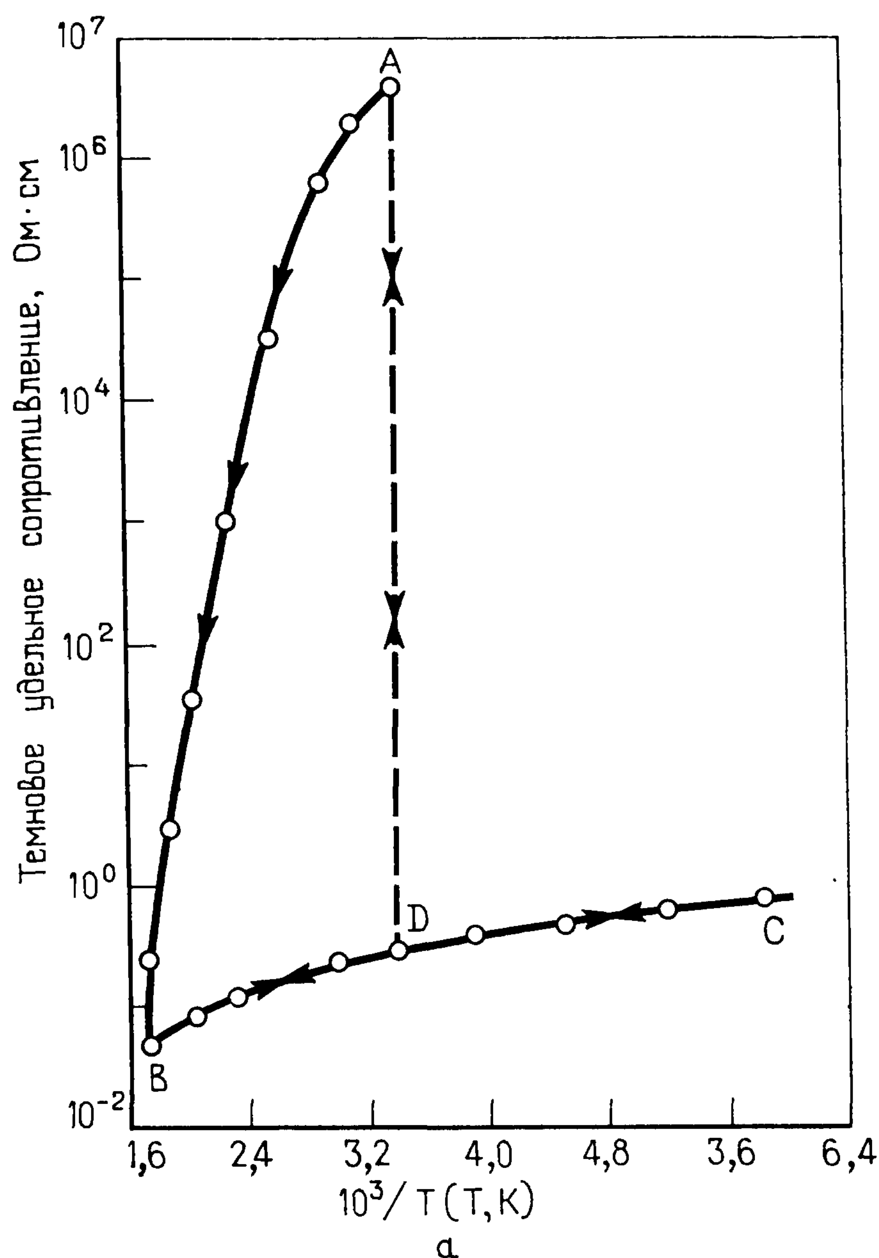
удалены от края зоны проводимости примерно на 0,6 эВ. Сообщалось, что при высокой концентрации вакансий образуется примесная зона. Дэре и Парик [108] обнаружили энергетический уровень с энергией активации 0,22 эВ. Ву и Бьюб [127] отмечают, что в пленках, получаемых методом испарения и содержащих мелкие донорные уровни, при отсутствии освещения концентрация электронов в температурном интервале от 200 до 330 К фактически не зависит от температуры. Энергия активации, найденная из температурной зависимости концентрации электронов, изменяется от 0 до 0,04 эВ. Согласно температурной зависимости подвижности носителей, предэкспоненциальный множитель которой равен 50...100 $см^2/(В \cdot с)$, значения энергии активации заключены в пределах от 0,11 до 0,19 эВ. В пленках, осаждаемых данным методом, существенное влияние на процесс переноса носителей заряда оказывают структурные свойства и электрофизические характеристики межзеренных границ. Пленки CdS непосредственно после испарения нечувствительны к воздействию света. Однако после введения в пленку CdS (диффузионным способом) атомов меди наблюдается значительная фотопроводимость, и в условиях высокого уровня фотовозбуждения концентрация электронов оказывается более низкой, а их подвижность — более высокой, чем в пленках CdS, не содержащих меди.

Электрические свойства пленок CdS, получаемых посредством пульверизации с последующим пиролизом, определяются главным образом особенностями процесса хемосорбции кислорода на границах зерен, сопровождающегося снижением как

концентрации, так и подвижности носителей [136]. Вследствие наличия вакансий серы такие пленки всегда обладают проводимостью *n*-типа, и их удельное сопротивление может варьировать в очень широких пределах, отличаясь до восьми порядков величины [136, 166]. Последующий отжиг пленок CdS на воздухе приводит к увеличению их удельного сопротивления примерно до 10^7 Ом·см и появлению сильной фотопроводимости. Согласно измерениям, выполненным в лаборатории авторов [166], примерно через 1 мс после включения источника света интенсивностью 50 мВт/см^2 проводимость пленок возрастает в 10^6...10^7 раз. В результате вакуумного отжига пленок их удельное сопротивление уменьшается до 1...10 Ом·см, а также происходит гашение фотопроводимости, что свидетельствует об обратимости процессов хемосорбции и десорбции кислорода [136]. Зависимость удельного сопротивления пленок CdS от температуры отжига иллюстрирует рис. 3.17, *а*.

Детальное экспериментальное исследование параметров процесса переноса электронов в пленках CdS проведено несколькими авторами [126, 136, 158, 167]. Ма и Бьюб [158] обнаружили осциллирующий характер изменения электропроводности, концентрации носителей и их подвижности в зависимости от температуры осаждения пленок. Скорость охлаждения пленок (по окончании их роста) влияет на кинетику хемосорбции и поэтому сказывается также на процессе переноса электронов [158]. Квок и Сью [132], изучавшие пленки CdS, получаемые методом пульверизации с последующим пиролизом, отмечают, что при увеличении их толщины, сопровождающемся укрупнением зерен, темновая концентрация и подвижность носителей возрастают. На рис. 3.17, *б* приведены зависимости концентрации и подвижности носителей от толщины пленки при наличии и отсутствии освещения. Измерения эффекта Холла и термо-э. д. с. в освещенных образцах [136, 168] показывают, что под действием света происходит изменение концентрации или подвижности носителей, а возможно, и обоих параметров одновременно. Какой из них изменяется в большей степени, зависит от относительного влияния свойств микроструктуры (размера зерен) и термообработки осажденной пленки (наличия хемосорбированного кислорода) на процесс протекания тока. Согласно измерениям, диффузионная длина дырок в пленках, получаемых посредством пульверизации с последующим пиролизом, составляет 0,2...0,4 мкм [136].

Пленки CdS непосредственно после осаждения методом ионного распыления имеют высокое удельное сопротивление [145, 148, 162], которое достигает 10^8 Ом·см. При совместном распылении CdS и In образуются пленки с удельным сопротивлением ~1 Ом·см и подвижностью носителей, приблизительно равной 40 см^2/(В·с). Лихтенштейгером [169] получены легиро-



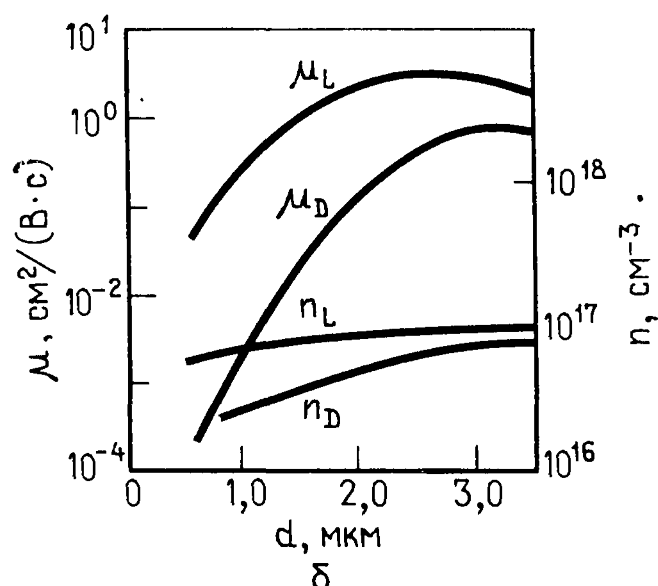


Рис. 3.17. Температурные зависимости темнового удельного сопротивления пленок CdS, осажденных методом пульверизации с последующим пиролизом, при отжиге в вакууме и в атмосфере различных газов [136] (*а*). Точка *A* определяет удельное сопротивление пленок непосредственно после осаждения, кривая *AB* — изменение удельного сопротивления пленок в процессе отжига в вакууме, кривая *BC* — удельное сопротивление пленок, отожженных в вакууме или атмосфере инертных газов, измеренное при различных температурах, точка *D* — измеренное при комнатной температуре удельное сопротивление пленок, отожженных в вакууме.

Зависимости подвижности μ и концентрации n носителей от толщины d пленок CdS, полученных посредством пульверизации с последующим пиролизом [132] (*б*); L — при освещении, D — в темноте.

ванные пленки CdS *p*-типа с подвижностью дырок 6...15 см²/(В·с). Концентрация носителей в пленках CdS, легированных индием (атомное содержание 1 %), согласно измерениям, составляет около $7 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ [144]. Установлено, что в отличие от нелегированных пленок CdS, осаждаемых ионным распылением, удельное сопротивление пленок, содержащих легирующую примесь, слабо зависит от температуры подложки в процессе их нанесения [144]. По электрическим свойствам пленки, получаемые посредством ионного распыления, аналогичны пленкам, создаваемым методом испарения. Пил и Меррэй [147] для интерпретации результатов измерений проводимости в сильном электрическом поле привлекают эффект Пула — Френкеля. Согласно данным Хилла [148], в пленках CdS, осаждаемых

с помощью ионного распыления и обладающих высокой подвижностью носителей, диффузионная длина электронов равна ~1 мкм.

Пленки CdS, получаемые путем химического осаждения из раствора [154, 155], имеют проводимость n-типа, и их удельное сопротивление, составляющее $10^7...10^9$ Ом·см, после отжига в вакууме уменьшается до 1...10 Ом·см. Это снижение удельного сопротивления, свойственное также пленкам, создаваемым методом пульверизации, связано с десорбцией кислорода. Последующий прогрев пленок на воздухе или в атмосфере кислорода может привести к восстановлению исходных значений удельного сопротивления. Согласно экспериментальным данным Паваскара и др. [170], в освещенных образцах концентрация носителей приблизительно равна 10^{14} см$^{-3}$, а их подвижность — 5 см^2/(В·с). В результате отжига на воздухе пленки, осажденные из раствора, приобретают высокую фоточувствительность [154]. Пленки CdS, получаемые методом трафаретной печати [152], также обладают высокой фоточувствительностью, и отношение удельных сопротивлений при отсутствии и наличии освещения (при интенсивности излучения 100 мВт/см^2) составляет для них ~10^4. Пленки CdS, осаждаемые методом электрофореза [164], имеют удельное сопротивление в пределах $10^3...10^5$ Ом·см.

Для эпитаксиальных пленок CdS характерна очень высокая подвижность носителей. Электрические свойства пленок CdS, эпитаксиально осаждаемых на подложки из GaAs при осуществлении химической транспортной реакции в квазизамкнутом объеме [151], в значительной степени зависят от условий их выращивания, причем наиболее существенно — от температуры подложки. При повышении температуры подложки концентрация носителей возрастает по экспоненциальному закону. При этом также увеличивается подвижность электронов. Максимальное из полученных значений подвижности составляет 241 см^2/(В·с). При вариациях температуры подложки удельное сопротивление пленок может изменяться от 10^{-3} до 1 Ом·см. Нелегированные эпитаксиальные пленки CdS, осаждаемые методом молекулярно-лучевой эпитаксии [149], обладают удельным сопротивлением 10^5 Ом·см, которое экспоненциально уменьшается при повышении температуры, и характеризуются энергией активации, равной 1,6 эВ. В пленках, легированных индием, концентрация носителей составляет 10^{18} см$^{-3}$, а их холловская подвижность — 65 см^2/(В·с). Эпитаксиальные пленки CdS, получаемые химическим методом из паровой фазы, непосредственно после осаждения имеют удельное сопротивление 10... 100 Ом·см. Отжиг пленок в атмосфере H_2 или Ar при температуре 400 °C приводит к снижению удельного сопротивления до значений 0,01...0,05 Ом·см. Подвижность носителей в высокоомных пленках CdS составляет 100...150 см^2/(В·с).

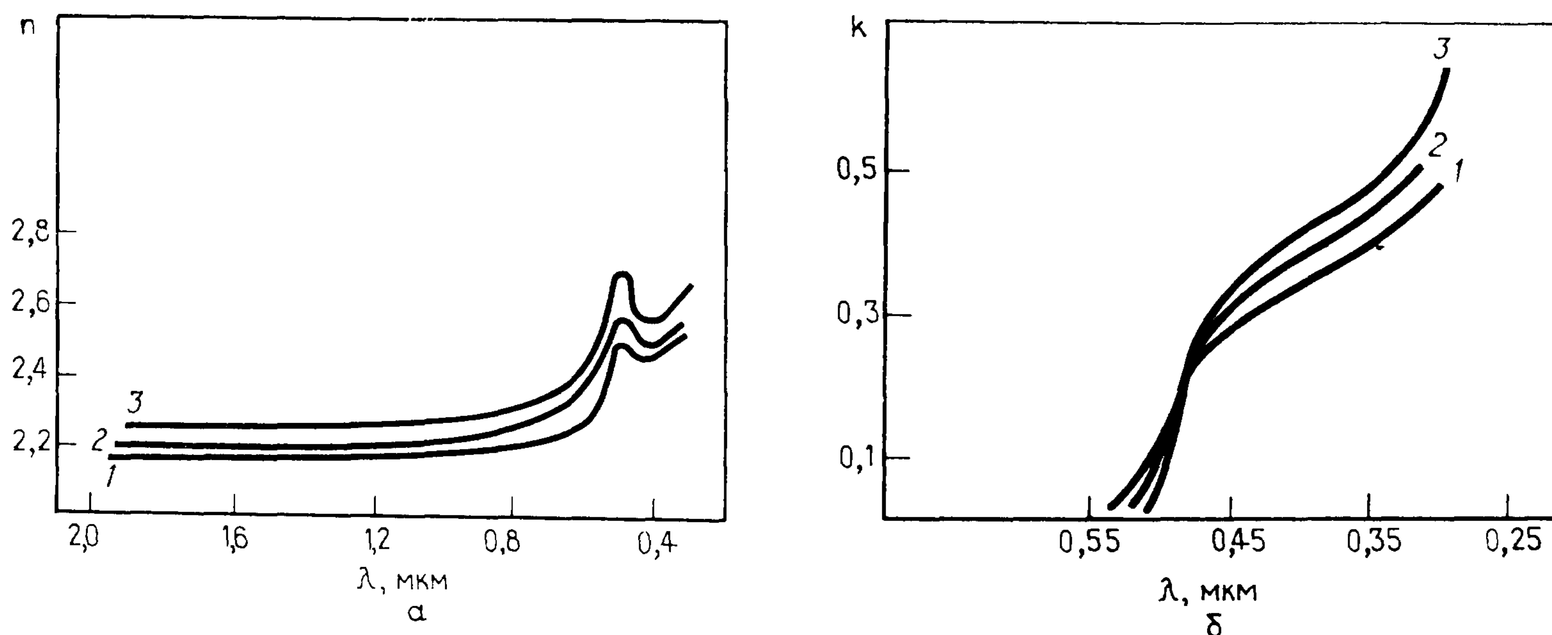


Рис. 3.18. Спектральные зависимости показателей преломления *n* (*а*) и поглощения *k* (*б*) пленок CdS, полученных вакуумным испарением при трех различных температурах подложки [124]. *1* — комнатная температура; *2* — 140 °С; *3* — 180 °С.

3.2.7.3 Оптические свойства

Оптические свойства пленок CdS существенно зависят от их микроструктуры и, следовательно, от условий осаждения. При испарении CdS образуются гладкие зеркально отражающие пленки, однако по мере увеличения их толщины поверхностный рельеф становится более грубым и отражение излучения от толстых пленок носит в основном диффузный характер. Квая и Томлин [124] провели измерения коэффициентов отражения и пропускания пленок, нанесенных методом испарения, и определили их оптические постоянные *n* и *k* в интервале длин волн 0,25...2,0 мкм с учетом эффекта рассеяния излучения поверхностью.

Анализ полученных результатов (см. рис. 3.18) показывает, что поглощение света с энергией 2,42...2,82 эВ сопровождается прямыми оптическими переходами, а при энергиях, превышающих 2,82 эВ, возможны как прямые, так и непрямые переходы. Значения *n* и *k* зависят от температуры подложки в процессе осаждения пленки. При высокой температуре подложки, обеспечивающей рост крупных зерен, показатель преломления пленки приближается к значению, характерному для монокристаллического материала. Пленки CdS, создаваемые с помощью ионного распыления [162], имеют область резкого изменения коэффициента пропускания при значении длины волны около 0,52 мкм, соответствующем ширине запрещенной зоны CdS. В длинноволновой области спектра пленки обладают высокой прозрачностью. В пленках, получаемых методом пульверизации с последующим пиролизом [134—136, 141], ширина запрещенной зоны и спектральное положение края основной полосы поглощения не зависят от микроструктуры. Доля диффузно отраженного света и, следовательно, прозрачность пленок опреде-

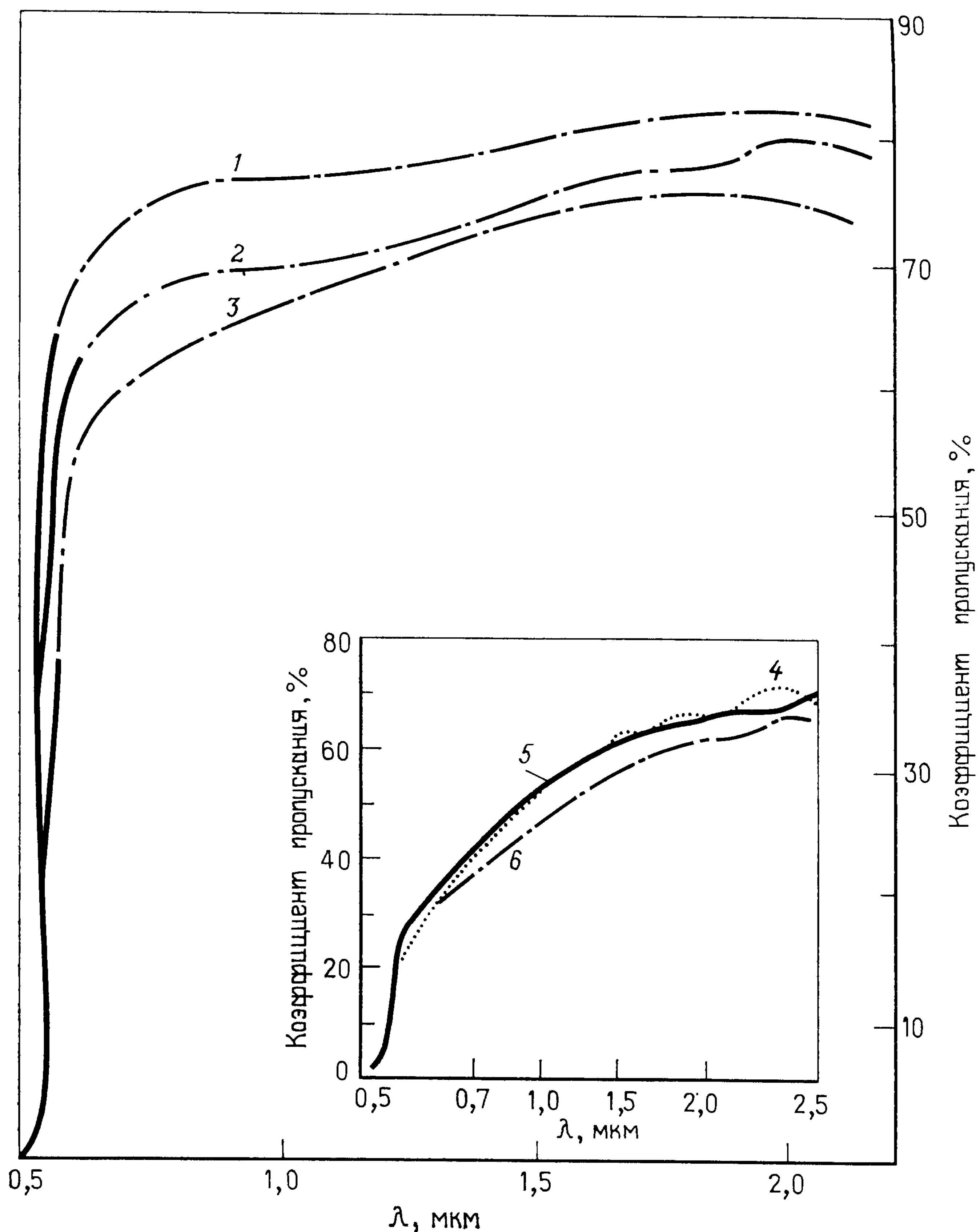


Рис. 3.19. Спектральные зависимости коэффициента пропускания пленок CdS, осажденных методом пульверизации с последующим пиролизом при различных условиях [134, 141]. *1* — $T_п$ = 365 °C, d = 3,5 мкм; *2* — $T_п$ = 380 °C, d = 5,7 мкм; *3* — $T_п$ = 260 °C, d = 3,3 мкм; *4* — Cd : S = 1 : 1,4, $T_п$ = 317 °C; *5* — Cd : S = 1 : 1,2, $T_п$ = 317 °C; *6* — Cd : S = 1 : 1, $T_п$ = 317 °C.

$T_п$ — температура подложки; d — толщина пленки; Cd : S — отношение концентраций атомов Cd и S.

ляются, как показано на рис. 3.19, их толщиной, температурой подложки и отношением концентраций Cd и S. При увеличении толщины пленки преобладает диффузное отражение излучения, однако оно ослабляется у пленок, выращенных при повышенной температуре (благодаря увеличению размеров зерен и степени их ориентации). При очень высоких температурах осаждения (более 500 °C), вероятно, происходит существенное изменение кинетики роста пленок, вследствие чего их поверхность становится шероховатой и рассеивающей излучение.

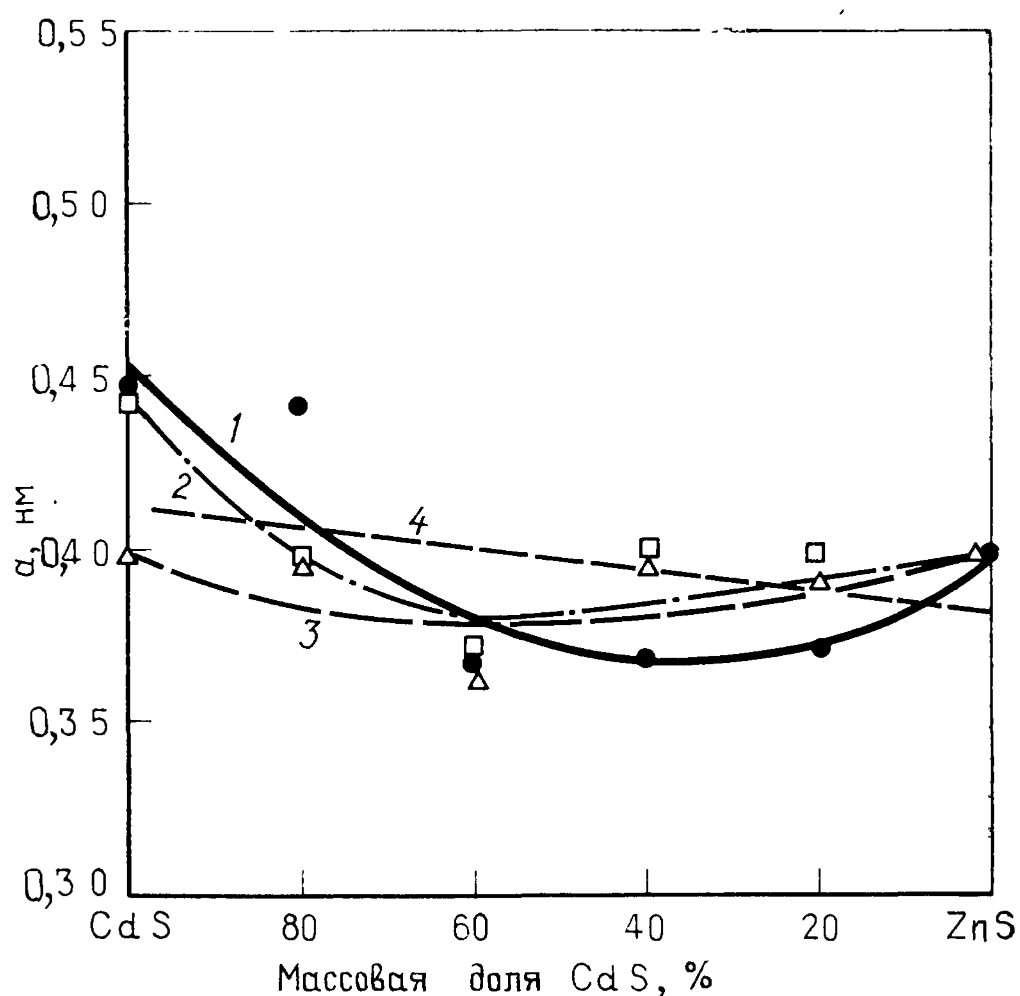
Берг и др. [135] отмечают, что особенности структуры зерен и морфологии пленок (толщиной 3...4 мкм), осаждаемых методом пульверизации с последующим пиролизом, обусловливают сильное рассеяние света и большие значения эффективного коэффициента поглощения ($\sim$500 $см^{-1}$) при длинах волн $\sim$1,0 мкм, т. е. при энергиях, меньших ширины запрещенной зоны CdS. У пленок CdS, осаждаемых из раствора, край оптического поглощения лежит в той же области длин волн, что и у массивных кристаллов сульфида кадмия [154]. Однако из-за диффузного рассеяния света пленками мелкозернистой структуры спектральная зависимость коэффициента поглощения в этой области имеет значительно более пологую, сглаженную форму.

3.2.7.4 Пленки сплава $Zn_xCd_{1-x}S$

На структурные, электрические и оптические свойства пленок сплавов наиболее существенное влияние оказывает их состав. Пленки сплавов получают методами вакуумного испарения [11, 112, 115, 116, 127, 130, 171], пульверизации с последующим пиролизом [136, 137, 139] и ионного распыления [146]. Как правило, CdS и ZnS во всем возможном диапазоне их относительных концентраций образуют твердый раствор, и независимо от метода осаждения при концентрации ZnS в пределах до 60 % пленки сплавов кристаллизуются в структуре вюртцита. Если концентрация ZnS превышает 80 %, то пленки имеют кубическую структуру сфалерита. При концентрации ZnS 60...80 % пленки кристаллизуются в обеих указанных структурных модификациях. В случае осаждения пленок методом вакуумного испарения при концентрации Zn ниже 60 % образуется кристаллическая решетка вюртцита с осью *c*, перпендикулярной плоскости подложки.

Ванкар и др. [111] установили, что тип кристаллической структуры и параметры решетки пленок ZnCdS, получаемых с помощью испарения, в значительной мере определяются температурой их осаждения. Параметр решетки *a* плавно изменяется при вариациях состава пленки (см. рис. 3.20, *a*). Кэйн и др. [128] сообщают, что при таких составах ZnCdS, когда пленки представляют собой смесь вюртцита и кубической фазы, расстояние между кристаллографическими плоскостями (002) гексагональной структуры и (111) кубической структуры одинаково. Поэтому при любых составах сплава кубическую структуру можно охарактеризовать эквивалентными параметрами *a* и *c* гексагональной ячейки, которые определяются расчетным путем. Существование взаимосвязи между параметрами кристаллической решетки пленок сплавов и температурой осаждения качественно объясняется отклонением их состава от сте-

Рис. 3.20 а. Зависимость параметра a гексагональной кристаллической решетки пленок $Zn_xCd_{1-x}S$ от их состава при температуре осаждения 200 °С (*1*), 170 °С (*2*) и 90 °С (*3*) [111]; аналогичная зависимость для массивного образца, рассчитанная с помощью закона Вигарда (*4*).



хиометрического вследствие избыточного количества атомов металла.

Кадэн и др. [171] отмечают, что размер кристаллитов и направление их ориентации в весьма небольшой степени зависят от вида подложки и концентрации ZnS. При увеличении концентрации ZnS сначала наблюдается незначительная разориентация кристаллитов столбчатой формы, которая постепенно усиливается. Согласно данным Холла и др. [115], пленки ZnCdS, получаемые вакуумным испарением, содержат зерна размером около 2 мкм. Бертон и др. [112] установили, что состав пленок сплава, осаждаемых с использованием одного испарителя, неоднороден по толщине. Банерджи и др. [136, 139] показано, что параметры кристаллической решетки пленок $Zn_xCd_{1-x}S$, получаемых методом пульверизации с последующим пиролизом, плавно изменяются в зависимости от состава. Пленки сплавов, осаждаемые таким способом, представляют собой единственную кристаллическую фазу (гексагональную или кубическую), тип которой определяется составом пленок. В отличие от пленок сплавов, наносимых вакуумным испарением, свойства кристаллической структуры пленок, получаемых посредством пульверизации, не зависят от температуры осаждения. При концентрации цинка менее 60 % пленки имеют гексагональную структуру, а при концентрациях Zn выше 80 % — кубическую. В диапазоне концентраций $0{,}6 \leqslant x \leqslant 0{,}8$ в пленках присутствуют как гексагональная, так и кубическая модификации. Согласно сообщению Сингха и Джордана [137], в пленках сплавов толщиной 5...6 мкм, осаждаемых методом пульверизации с последующим пиролизом, наблюдается ярко выраженная преимущественная

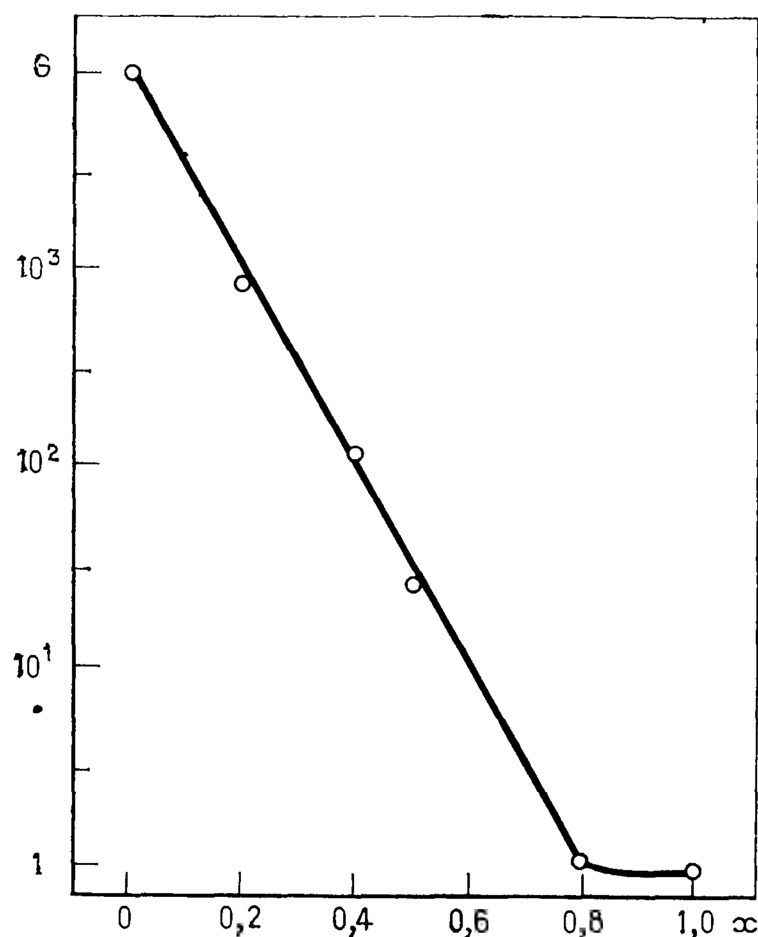


Рис. 3.20 б. Зависимость отношения G фотопроводимости к темновой проводимости от параметра x пленок $Zn_xCd_{1-x}S$, получаемых методом пульверизации с последующим пиролизом [139].

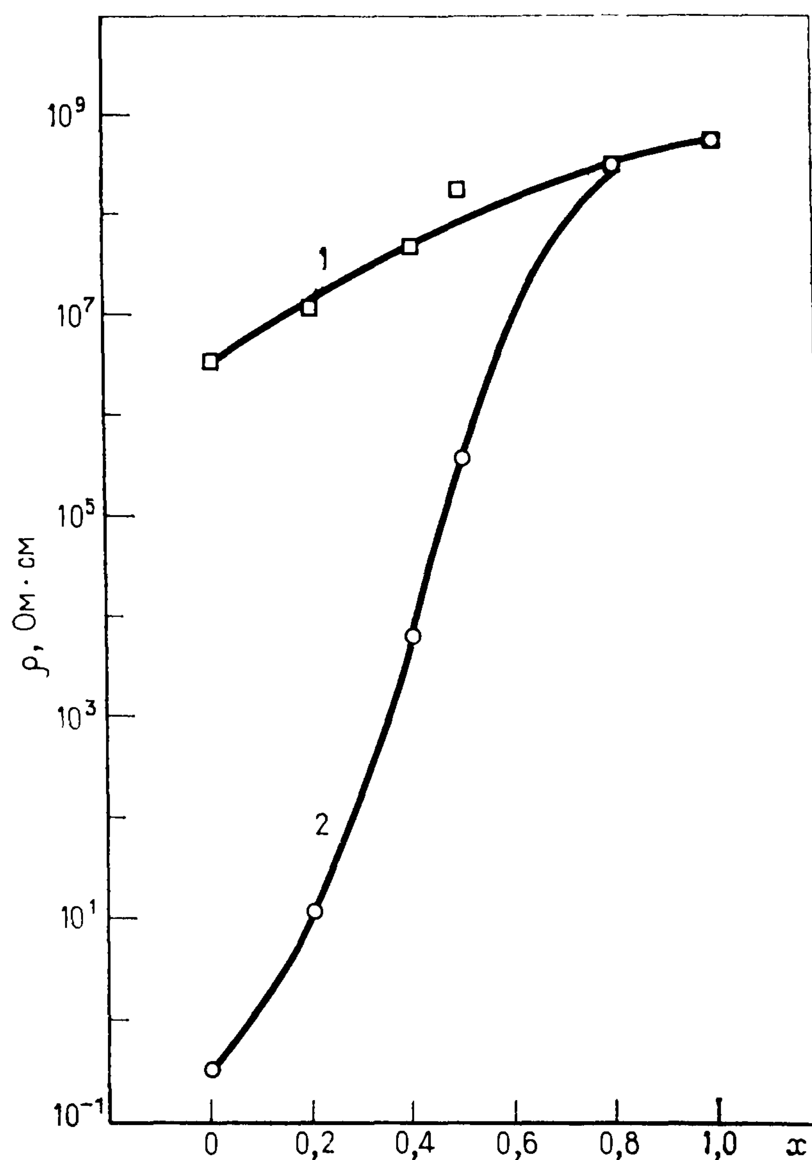


Рис. 3.20. в. Зависимость удельного сопротивления ρ пленок $Zn_xCd_{1-x}S$, получаемых методом пульверизации с последующим пиролизом, от параметра x [139]. *1* — непосредственно после осаждения, *2*—после отжига.

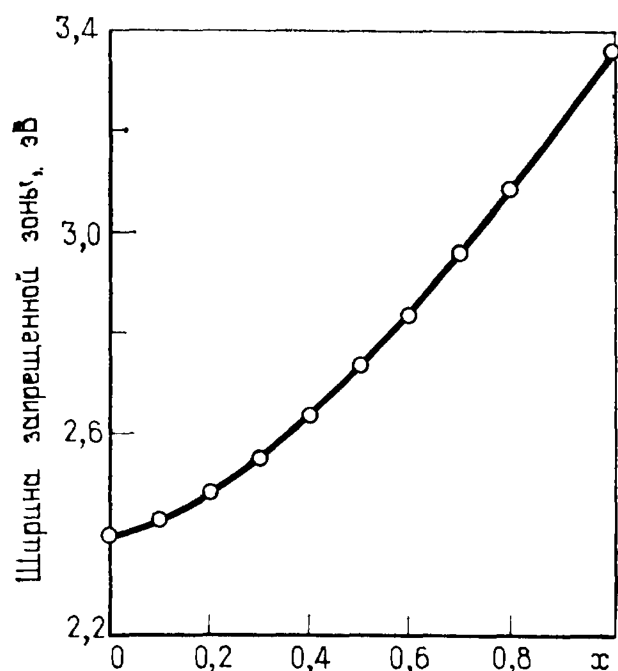


Рис. 3.20. г. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок $Zn_xCd_{1-x}S$ от параметра x [116].

ориентация зерен вдоль оси c, а типичный размер зерен составляет 1 ... 2 мкм. При вариациях концентрации Zn средний размер зерен меняется незначительно. При значениях x, превышающих 0,7, на поверхности пленок образуются трещины.

Увеличение концентрации Zn обычно сопровождается повышением удельного сопротивления пленок сплава на несколько порядков величины. Низкоомные (1 ... 20 Ом · см) пленки сплава с небольшой концентрацией Zn могут быть получены методом вакуумного испарения [115, 116]. Дас [116] установил, что при увеличении содержания Zn уменьшаются как концентрация носителей, так и их подвижность. В работе Банерджи и др. [139] показано, что непосредственно после осаждения пленок сплава методом пуль-

веризации отношение значений их электропроводности при наличии и отсутствии освещения составляет 10^4 для пленок чистого сульфида кадмия и 1 для пленок чистого сульфида цинка. Данные результаты представлены на рис. 3.20, *б*. Темновое удельное сопротивление этих пленок повышается при увеличении концентрации Zn. В результате отжига удельное сопротивление пленок сплава уменьшается, при этом, как видно из рис. 3.20 в, эффект отжига максимален для пленок чистого CdS и пренебрежимо мал при $x \geqslant 0{,}80$.

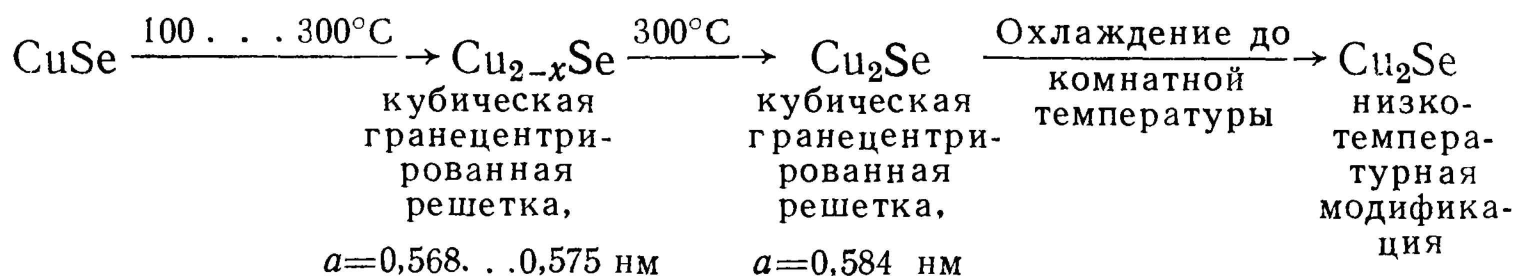
Что касается оптических характеристик пленок сплава, то они плавно изменяются при вариациях состава. Пленки любого состава являются «прямозонными» полупроводниками [116], причем зависимость ширины запрещенной зоны от состава при переходе от чистого CdS к чистому ZnS, как следует из рис. 3.20 г, отличается от линейной. Наблюдаемое увеличение ширины запрещенной зоны при возрастании в сплаве концентрации Zn способствует повышению напряжения холостого хода солнечных элементов на основе Cu_2S—$Zn_xCd_{1-x}S$.

3.2.8 Селенид меди (Cu_2Se)

Поскольку интерес к тонким пленкам Cu_2Se как к материалу для изготовления солнечных элементов усилился лишь в последние годы, количество публикаций по данному вопросу очень ограничено. Тонкие пленки Cu_2Se получают преимущественно вакуумным испарением [172—174]. Cu_2S существует в нескольких кристаллографических модификациях, и свойства пленок в значительной степени определяются их составом, который в свою очередь зависит от условий осаждения.

3.2.8.1 Структурные свойства

В процессе вакуумной термообработки пленок при температуре ниже 350 °С Шафизаде и др. [173] наблюдали последовательность фазовых переходов CuSe:



Параметр a кубической гранецентрированной решетки $Cu_{2-x}Se$ меняется в интервале 0,568...0,575 нм, соответствующем вариациям состава от $Cu_{1,4}Se$ до $Cu_{1,75}Se$. В диапазоне составов от $Cu_{1,75}Se$ до Cu_2Se существует упорядоченная низкотемпературная фаза селенида меди. При температуре выше 350 °С CuSe распадается на две фазы с $a=0{,}584$ и 0,565 нм. При охлаждении селенида меди до комнатной температуры

образуется и одновременно существует две фазы — низкотемпературная модификация Cu_2Se и модификация, имеющая кубическую гранецентрированную решетку с $a=0{,}563$ нм, которой отвечает фаза селенида меди, близкая по составу к $Cu_{1,15}Se$. Параметры элементарной ячейки эпитаксиальных пленок [172] низкотемпературной модификации Cu_2Se, выращиваемых на монокристаллах NaCl при температурах 200 и 400 °C, выраженные через параметры гексагональной решетки a и c, равны соответственно 0,707 и 0,668 нм. Балдхаупт и др. [174] сообщали о получении тонких пленок $Cu_{2-x}Se$, содержащих только гексагональную фазу, при температуре подложки 150...275 °C. Отмечается, что при более высоких температурах подложки состав пленок в меньшей степени зависит от скорости осаждения Se (если она превышает некоторое пороговое значение). Согласно измерениям, размер зерен в пленках составляет ~1 мкм.

3.2.8.2 Электрические свойства

Измерения эффекта Холла и удельного сопротивления показывают, что пленки $Cu_{2-x}Se$ обладают проводимостью p-типа и в пленках, имеющих состав $Cu_{1,8}Se$, подвижность дырок равна 10 $см^2/(В \cdot с)$, а их концентрация — $2 \cdot 10^{21}$ $см^{-3}$ [174].

3.2.8.3 Оптические свойства

По характеру спектральной зависимости коэффициента поглощения [174] можно заключить, что поглощение света в пленках $Cu_{2-x}Se$ сопровождается как непрямыми оптическими переходами (соответствующее значение ширины запрещенной зоны — 1,4 эВ), так и прямыми переходами (ширина запрещенной зоны — 2,2 эВ).

3.2.9 Сульфид меди (Cu_2S)

Помимо халькоцита (Cu_2S), отличающегося наиболее высоким содержанием меди, и ковеллита (CuS) обладающего наиболее высокой концентрацией серы, существует несколько других модификаций массивных кристаллов Cu_xS, которые идентифицируются либо по типу кристаллической структуры, либо по составу, либо по обоим признакам одновременно. Как видно из рис. 3.21, система Cu — S имеет довольно сложную фазовую диаграмму [175]. В табл. 3.1 указаны типы кристаллической структуры и приведены параметры решетки основных фаз Cu_xS [176]. Следует отметить, что в кристаллической структуре различных фаз системы Cu—S подрешетка, состоящая из анионов серы, представляет собой жесткую основу кристалла. Подрешетка, образованная катионами меди, принимает различную

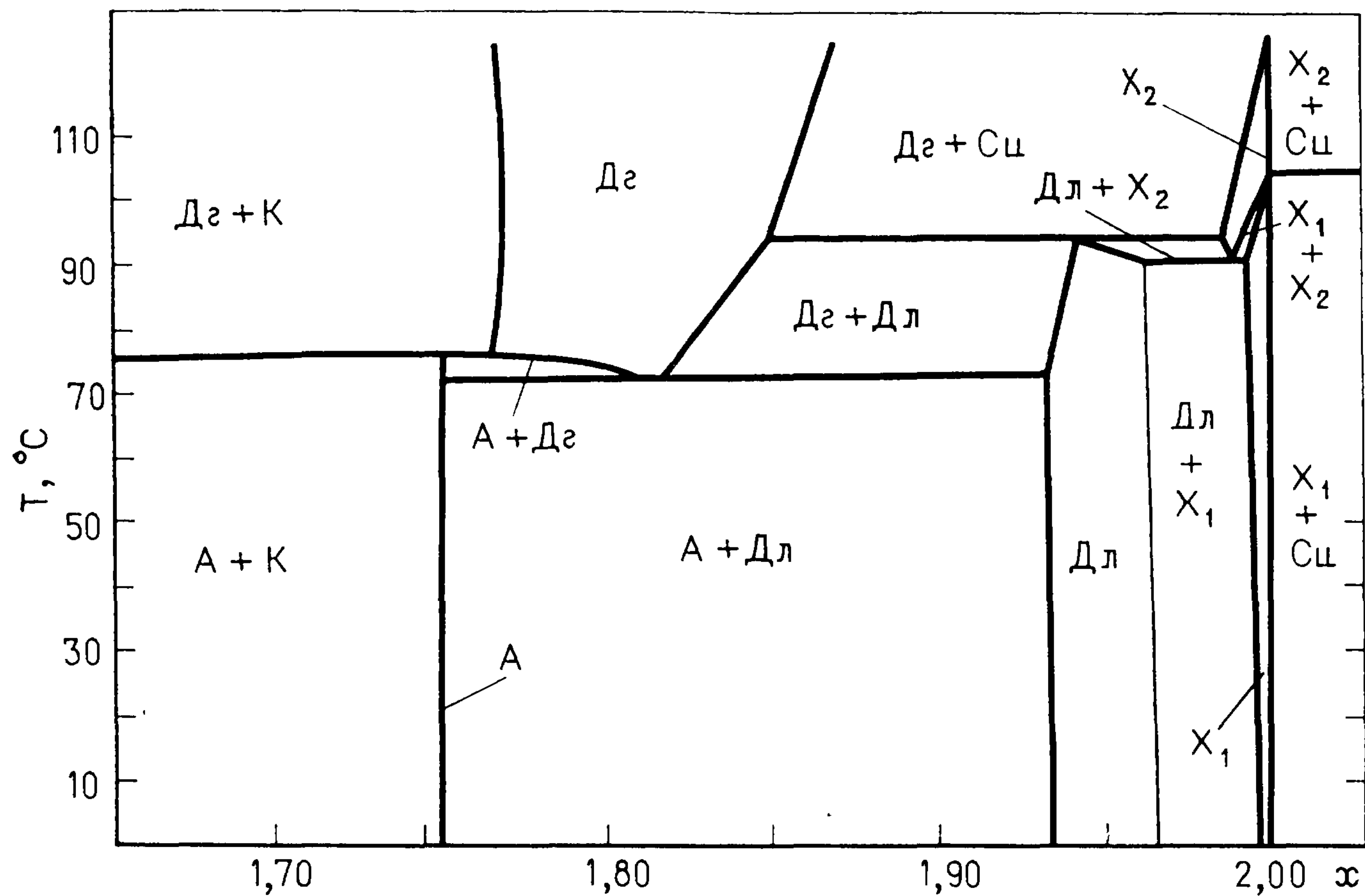


Рис. 3.21. Фазовая диаграмма системы Cu—S в области составов Cu_xS, приемлемых для создания солнечных элементов со структурой Cu_xS—CdS Дг — дигенит, К — ковеллит, Дл — дюрлит, X_1 — низкотемпературный халькоцит, X_2 — высокотемпературный халькоцит, А — анилит.

форму, поскольку очень подвижные катионы Cu могут находиться в нескольких эквивалентных положениях.

Независимо от кристаллической структуры сульфида меди его электрические и оптические свойства определяются в основном концентрацией вакансий Cu, т. е. составом вещества. Сульфид меди всегда обладает проводимостью *p*-типа. На графиках температурных зависимостей проводимости, постоянной Холла и коэффициента термо-э. д. с. в области повышенных температур (60...300 °C) имеются два разрыва, соответствующие фазовым переходам. Для β-Cu_2S (температурная область стабильности 103,5...435 °C) характерна высокая ионная проводимость, которая не зависит от состава [177, 178]. При кон-

Таблица 3.1. Значения параметров кристаллической решетки различных фаз Cu_xS

	Гексагональный сульфид меди Cu_2S	Халькоцит		Орторомбический дюрлит	Гексагональный сульфид меди, $1{,}80<x<1{,}96$	Гексагональный сульфид меди $Cu_{1,91}S$	Тетрагональный сульфид меди $Cu_{1,96}S$	Псевдокубический дигенит
		орторомбический	моноклинный					
a, нм	0,3961	1,1848	1,5246	1,571	1,5475	1,1355	0,4008	0,556
b, нм	—	2,7330	1,1884	1,356	—	—	—	—
c, нм	0,6722	1,3497	1,3494	2,684	1,3356	1,3506	1,1268	—

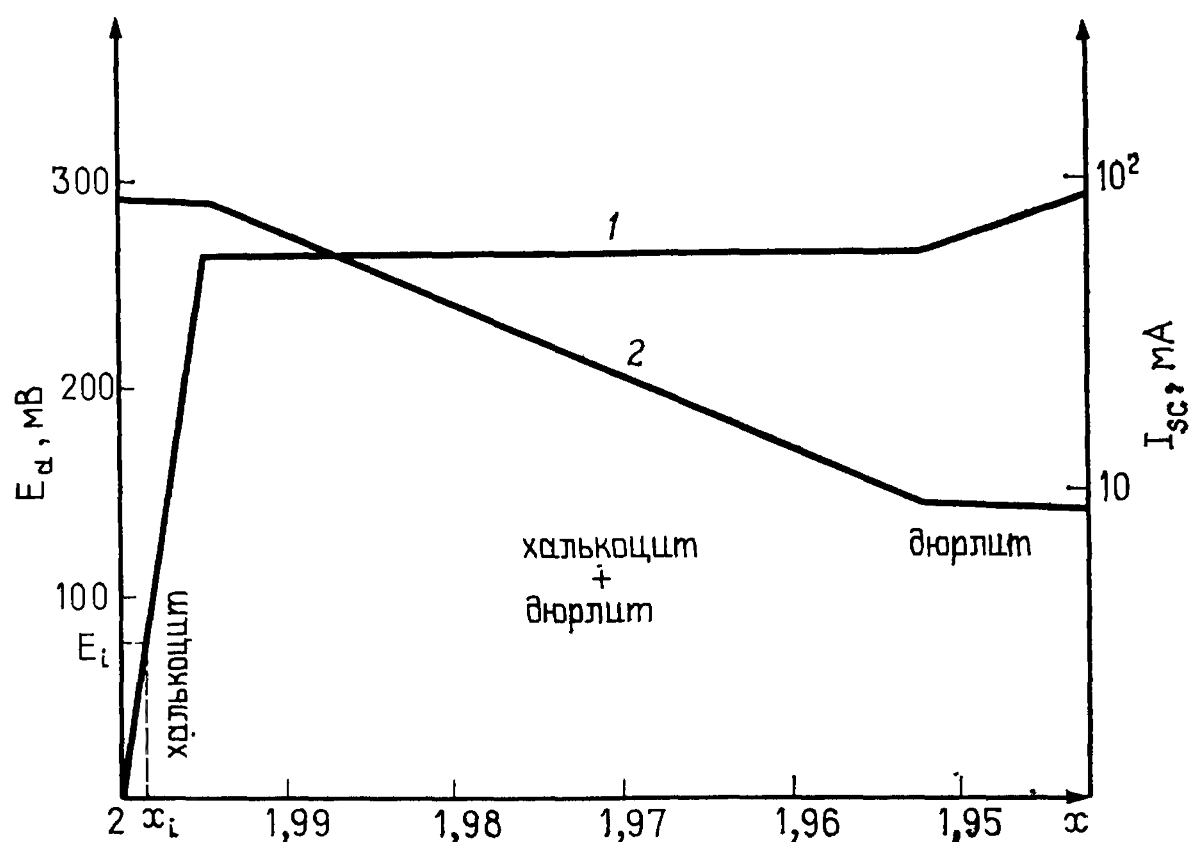


Рис. 3.22. Зависимость потенциала E_d разложения Cu_xS (*1*) и тока короткого замыкания I_{sc} (*2*) солнечных элементов со структурой Cu_xS—CdS от параметра x [179].

центрации вакансий меди $3\cdot10^{18}...8{,}4\cdot10^{19}$ см$^{-3}$ в интервале температур от 150 до 400 °С для проводимости справедливо соотношение [178]

$$\sigma_i = (8{,}9\cdot10^{14}/T)\exp(-0{,}24\,q/kT).$$

Здесь q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура. Установлено, что подвижность вакансий катионов обратно пропорциональна их концентрации и не зависит от температуры.

Анализ температурных зависимостей электрических параметров халькоцита Cu_2S свидетельствует о высокой концентрации носителей и дефектов. Вследствие этого получить Cu_2S стехиометрического состава практически невозможно. Действительно, из-за очень низкого потенциала электрохимического разложения происходит самопроизвольное превращение Cu_2S в другие модификации с нарушенной стехиометрией. Зависимость потенциала разложения сульфида меди [179] от состава представлена на рис. 3.22. Очевидно, что для получения высокого потенциала разложения следует выбирать начальное значение x, близкое к 1,995. Подвижность носителей в пленках обычно невелика (3...30 см^2/(В · с)). В значениях концентрации носителей, опубликованных различными авторами, существует большой разброс. В результате легирования Cu_xS индием, кадмием или цинком [178, 180] стехиометрия улучшается и по электрическим и оптическим свойствам сульфид меди приближается к Cu_2S стехиометрического состава (см. рис. 3.23). Эф-

фективная масса дырок примерно равна 1,7 m_0 [180], хотя в исследованиях других авторов [175] были получены как более низкое ($0{,}58m_0$), так и более высокое ($3m_0$) значения. Уровень Ферми, который является параметром, зависящим от свойств материала, вследствие высокой концентрации свободных носителей расположен в области, удаленной от края валентной зоны менее чем на 3 kT. По температурным зависимостям проводимости и постоянной Холла в области низких температур рядом авторов были определены значения энергии активации, которые составили 0,007...0,6 эВ [175]. С целью выявления механизма рассеяния носителей некоторые авторы проводили исследования температурной зависимости подвижности дырок и установили, что в разных температурных диапазонах реализуются различные механизмы рассеяния [175]. Зависимость подвижности дырок от их концентрации, представленная в логарифмическом масштабе, изображается прямой линией, что свидетельствует о рассеянии носителей на примесях. Эта зависимость показана на рис. 3.24 [180].

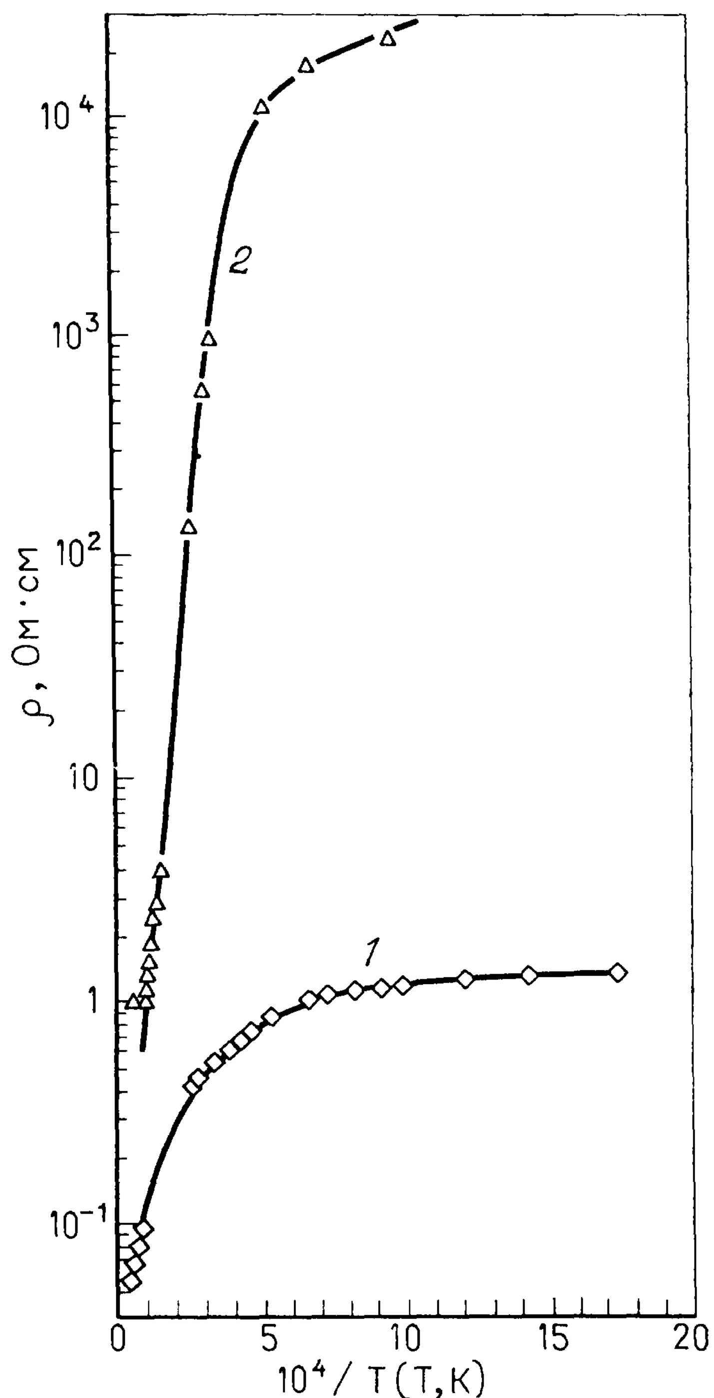


Рис. 3.23. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ массивных образцов Cu_2S [180]. *1* — нелегированный Cu_2S, *2* — Cu_2S, легированный кадмием.

Тонкие пленки сульфида меди получают различными методами. Чаще всего при изготовлении солнечных элементов со структурой Cu_2S—CdS осуществляют реакцию замещения при проведении мокрого процесса (окунания) [181, 182] или сухого химического процесса (реакции в твердой фазе) [118, 183]. Для осаждения пленок применяют также вакуумное испарение [184, 185], активированное реактивное испарение [186], ионное распыление [144], электролитическое осаждение [187, 188] и пульверизацию с последующим пиролизом [189]. Далее будут рассмотрены свойства тонких пленок Cu_xS.

3.2.9.1 Структурные свойства

Кристаллическая структура пленок сульфида меди определяется главным образом их составом. Особенности микроструктуры пленок Cu_2S зависят от вида подложки, метода выращи-

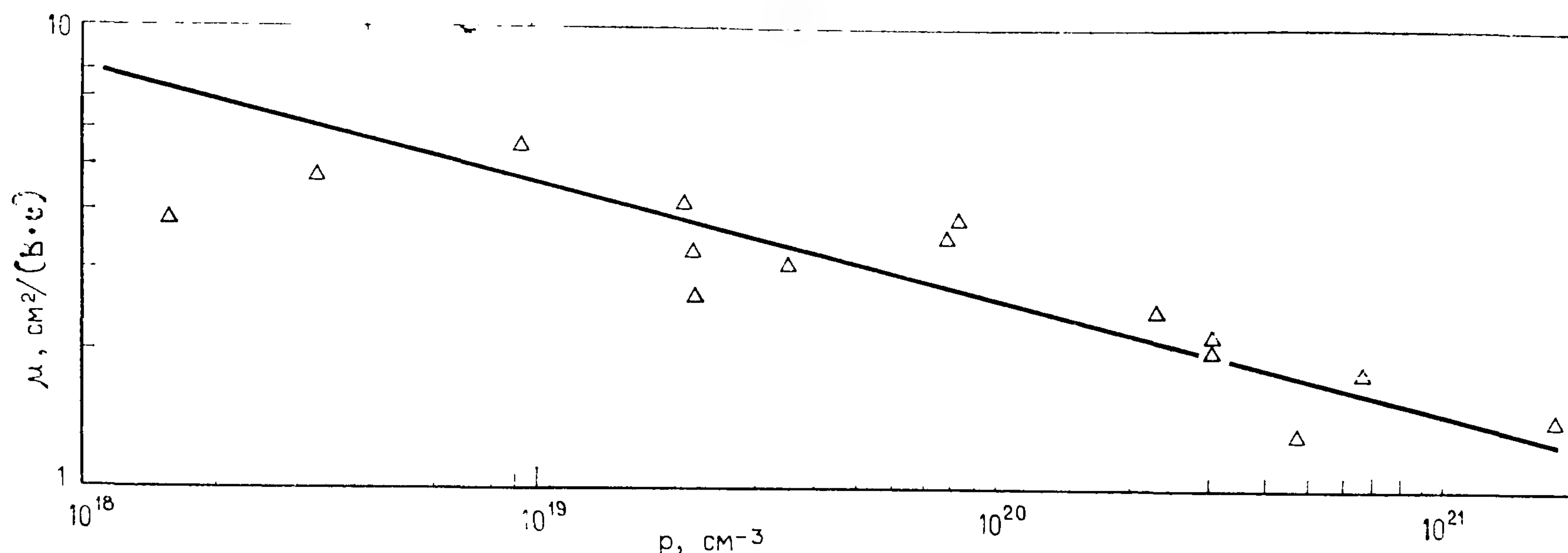


Рис. 3.24. Зависимость подвижности дырок μ от их концентрации p в массивных образцах Cu_xS [180].

вания и параметров процесса осаждения. Пленки Cu_2S, получаемые в результате реакции замещения в процессе окунания, имеют развитую микроструктуру, как это видно из рис. 1.9 и 4.3. Поверхностный рельеф пленки Cu_2S воспроизводит рельеф расположенного под ней слоя CdS, который осаждают вакуумным испарением или ионным распылением. Поэтому пленка Cu_2S и исходный слой CdS состоят из зерен одинакового размера. При проведении мокрого процесса быстрая диффузия ионов меди в области границ зерен приводит к тому, что на этих участках Cu_2S проникает в глубину слоя CdS. Микроструктура получаемого таким способом слоя Cu_2S схематически изображена на рис. 4.4. Для электроосажденных пленок Cu_2S также характерно глубокое проникновение сульфида меди в слой CdS вдоль границ зерен. В отличие от пленок Cu_2S, выращиваемых в растворе, пленки, образующиеся в результате реакции в твердой фазе, имеют плоскую поверхность. При осуществлении как сухого, так и мокрого процесса химическая реакция протекает в приповерхностной области базового слоя CdS. В обоих случаях отличительная особенность реакции такого типа состоит в том, что при наличии преимущественной ориентации зерен CdS наблюдается строго ориентированный рост поверхностной пленки Cu_2S. В получаемых при этом пленках Cu_2S ось c направлена перпендикулярно плоскости подложки.

3.2.9.2 Электрические свойства

Электрические свойства тонких пленок Cu_xS, как и свойства массивных кристаллов сульфида меди, зависят в основном от их состава и, следовательно, от метода и условий осаждения. Пленки, получаемые посредством окунания, как правило, имеют удельное сопротивление $10^{-3}...10^{-1}$ Ом·см, концентрацию но-

сителей $10^{19}...10^{21}$ см$^{-3}$ и подвижность носителей 1...5 см^2/(В·с). Состав пленок Cu_2S, выращиваемых сухим методом, в большей степени приближается к стехиометрическому; их удельное сопротивление равно 0,1...1 Ом·см при концентрации носителей порядка 10^{19} см$^{-3}$ и подвижности носителей 5 см^2/(В·с). Следует отметить, что в пленках сульфида меди, представляющего собой вырожденный полупроводник *p*-типа, концентрация носителей определяется количеством вакансий меди, т. е. составом вещества. Коув и др. [185] провели детальное исследование влияния состава пленок Cu_xS (осаждаемых методом вакуумного испарения) на удельное сопротивление. Установлено, что состав пленок зависит от их толщины, и в диапазоне $1{,}89 \leqslant x \leqslant 1{,}95$ удельное сопротивление изменяется от 10^{-2} до 10^2 Ом·см. На характер температурной зависимости удельного сопротивления влияют состав и, следовательно, толщина пленки (см. рис. 3.26). Отжиг пленок сульфида меди в водороде приводит к повышению удельного сопротивления и улучшению стехиометрии, в то время как отжиг в кислороде дает противоположный эффект. Диффузионная длина неосновных носителей в пленках Cu_2S, получаемых различными методами, лежит в пределах от 0,05 до 0,5 мкм. Дилман [190] отмечает, что диффузионная длина неосновных носителей вдоль оси *c* больше, чем в направлении, перпендикулярном оси *c*.

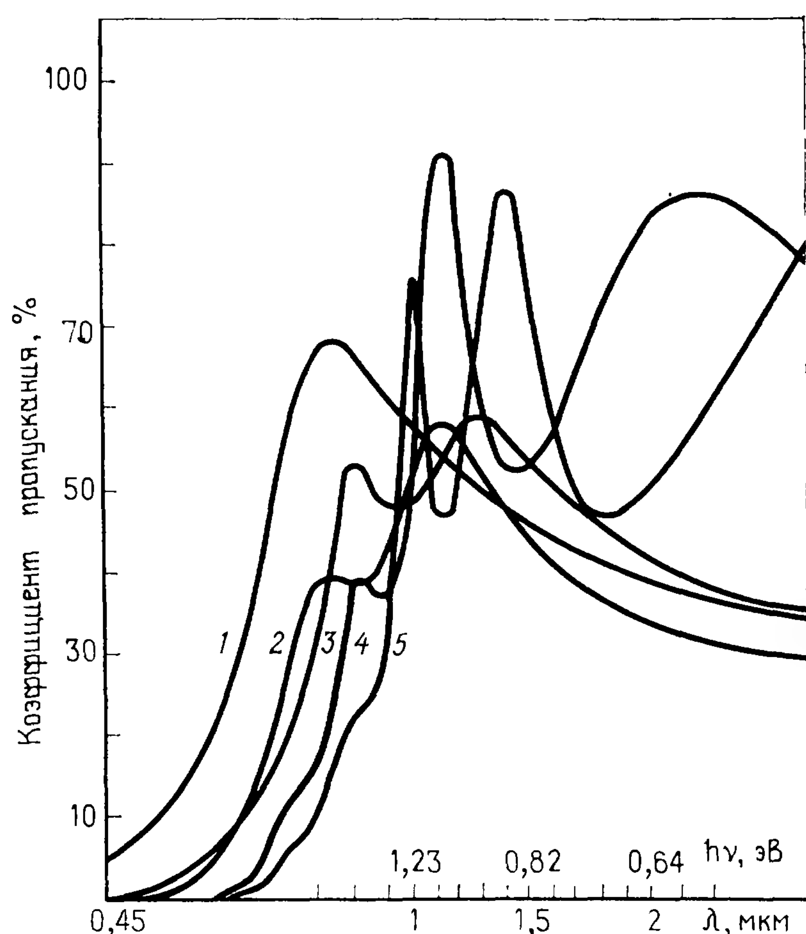


Рис. 3.25. Спектральные зависимости коэффициента пропускания пленок Cu_xS различной толщины, полученных методом вакуумного испарения [185]. *1* — 0,13 мкм, *2* — 0,25 мкм, *3* — 0,33 мкм, *4* — 0,45 мкм, *5* — 0,6 мкм.

3.2.9.3 Оптические свойства

Оптические свойства пленок Cu_2S определяются главным образом их составом. В настоящее время установлено, что в халькоците происходят прямые оптические переходы, которым соответствует ширина запрещенной зоны 1,2 эВ, и, возможно, также непрямые переходы при ширине запрещенной зоны 1,8 эВ. При отклонении состава от стехиометрического ширина запрещенной зоны увеличивается. Спектральные зависимости коэффициента пропускания пленок Cu_xS, получаемых вакуумным испарением и имеющих различную толщину (и, следова-

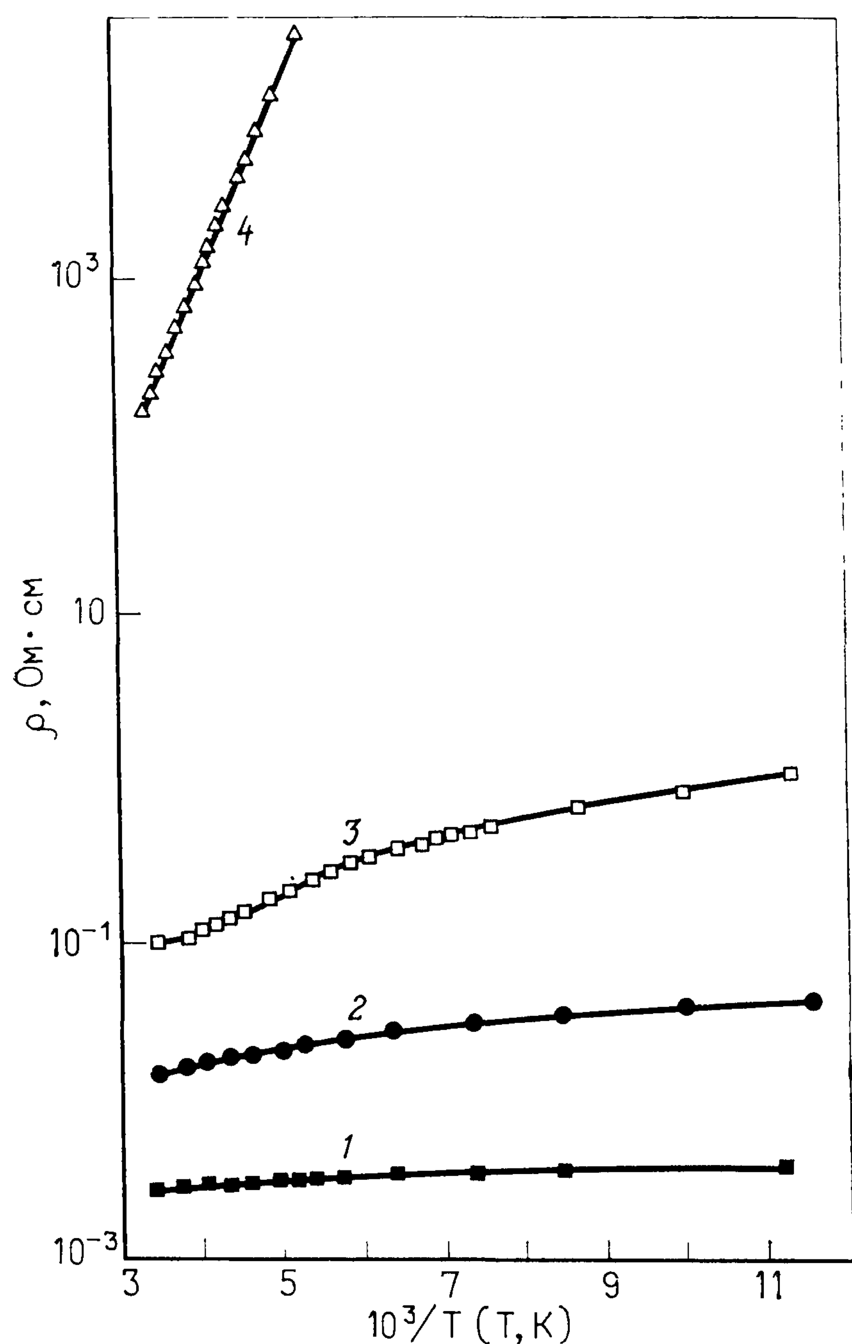


Рис. 3.26. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ пленок Cu_xS различной толщины, полученных методом вакуумного испарения [185]. *1* — 0,17 мкм, *2* — 0,25 мкм, *3*—0,36 мкм, *4*—0,45 мкм.

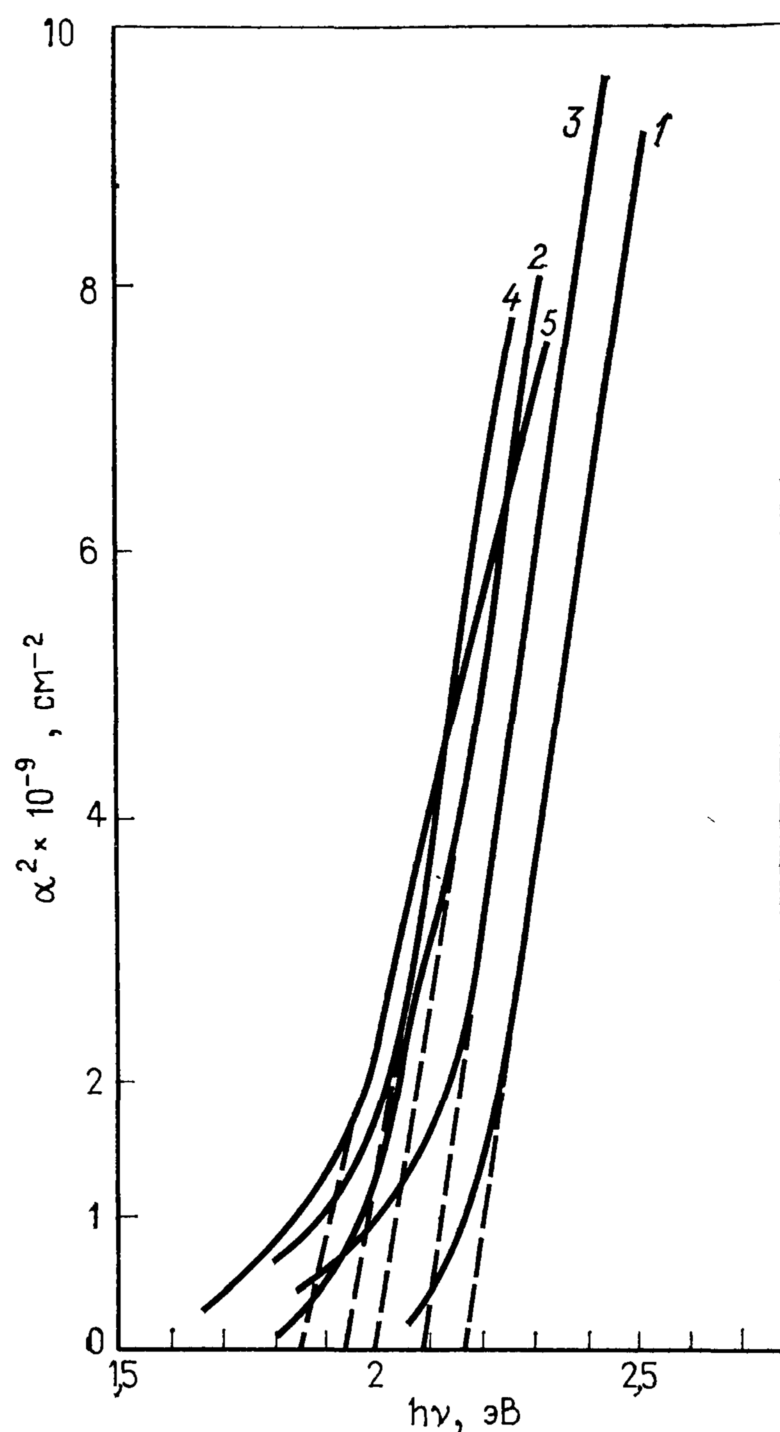


Рис. 3.27. Зависимости квадрата коэффициента поглощения α пленок Cu_xS, полученных методом вакуумного испарения, от энергии фотонов $h\nu$ [185] для пленок различной толщины (обозначения кривых см. в подписи рис. 3.25).

тельно разный состав), представлены на рис. 3.25, а соответствующие им зависимости квадрата коэффициента поглощения α^2 от энергии фотонов $h\nu$ показаны на рис. 3.27.

3.2.10 Селенид меди и индия ($CuInSe_2$)

Поскольку ширина запрещенной зоны массивных образцов $CuInSe_2$ равна 1,04 эВ, солнечные элементы с гетеропереходом $CuInSe_2$—CdS [191] имеют близкое к оптимальному (с точки зрения эффективности преобразования энергии) сочетание полупроводников, которое признано перспективным и для солнечных элементов в тонкопленочном исполнении. Степень несоответствия параметров кристаллической решетки для поверхности CdS с ориентацией (0001) и поверхности $CuInSe_2$ с ориентацией

(112) составляет 1,16 %. Тонкие пленки $CuInSe_2$ получают различными методами, в том числе вакуумным испарением [192, 193, 195, 196], высокочастотным ионным распылением [194], дискретным испарением [197, 198], пульверизацией с последующим пиролизом [199] и молекулярно-лучевой эпитаксией [200].

3.2.10.1 Структурные свойства

Пленки $CuInSe_2$, осаждаемые на подложки, нагретые до 500 K, с использованием одного испарителя, представляют собой однофазные системы с наличием преимущественной ориентации оси *c*. При увеличении температуры подложки образуются более крупные зерна, и при температуре 500 K пленки состоят из зерен размером около 0,5 мкм. Последующий отжиг пленок приводит к увеличению размеров зерен до 1 мкм и более. При пониженной температуре подложки (350 K) в пленках в свободном виде присутствуют Cu и In. Дерни и др. [197] методом дискретного испарения наносили аморфные пленки $CuInSe_2$ на стеклянные подложки, температура которых составляла 77 K. Хорингом и др. [189] методом дискретного испарения получены поликристаллические пленки с размером зерен около 0,1 мкм на подложках, нагретых до 450 °C.

Качество пленок, осаждаемых методом ионного распыления [194], существенно зависит от размера частиц вещества, из которого изготовлена мишень. При распылении мелкозернистых мишеней образуются многофазные пленки с дефицитом Se и избытком In, тогда как при использовании крупнозернистых мишеней осаждаются пленки стехиометрического состава, которые, согласно результатам рентгеноструктурного анализа, имеют структуру сфалерита или халькопирита. Установлено, что температура подложки влияет на кристаллическую структуру и размер зерен пленок, но не оказывает воздействия на их состав. При ионном распылении крупнозернистых мишеней на подложках, имеющих низкую температуру (20 °C), образуются аморфные пленки. При температуре подложки 50...300 °C пленки кристаллизуются в структуре сфалерита. В температурном интервале 450...550 °C осаждаемые пленки имеют структуру халькопирита и состоят из ориентированных зерен. В пленках, получаемых при высокой температуре, размер зерен равен 1 мкм.

Для нанесения высококачественных пленок методом пульверизации с последующим пиролизом температуру подложки необходимо поддерживать в пределах 250...450 °C. При температуре 350 °C пленки кристаллизуются в структуре сфалерита. Как показывает анализ рентгенограмм, при температуре менее 250 °C степень кристаллизации пленок понижается, а при температуре выше 400 °C в составе пленок появляется вторая фаза.

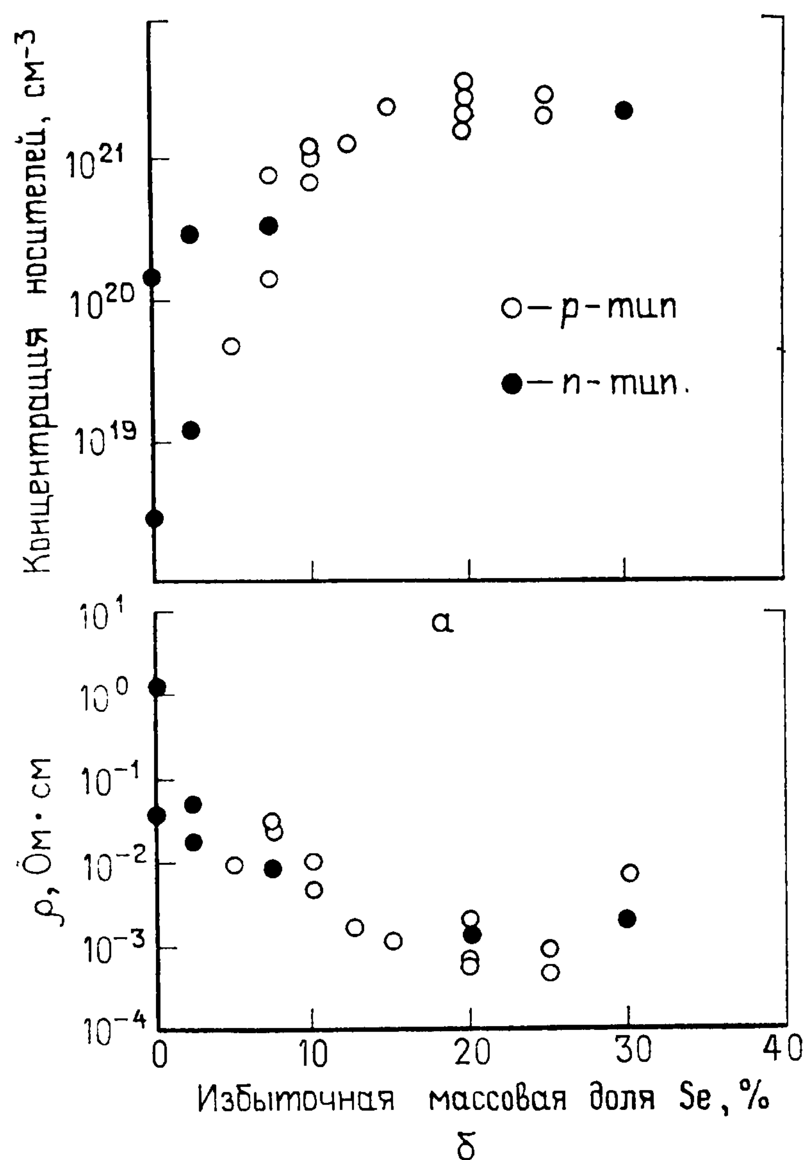


Рис. 3.28. Зависимости концентрации носителей (*а*) и удельного сопротивления ρ (*б*) пленок $CuInSe_2$, полученных вакуумным испарением при температуре подложки 250 °С, от избыточного содержания селена в испаряемом веществе [193] для пленок *n*- и *p*-типов.

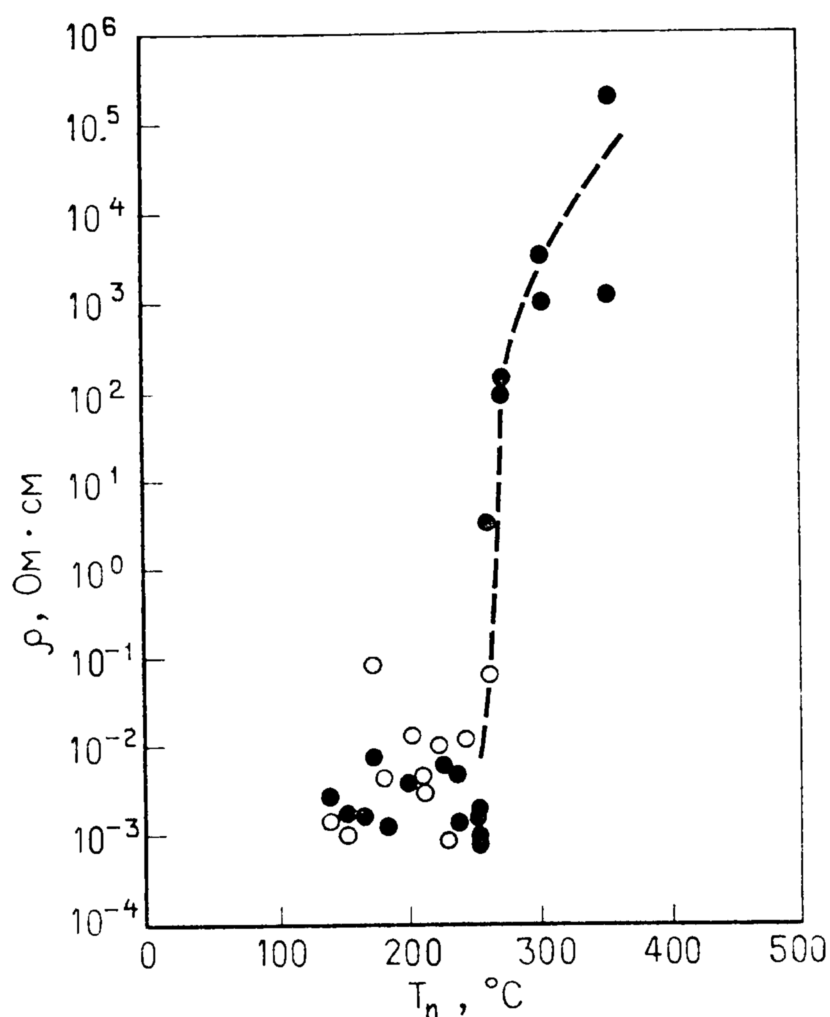


Рис. 3.29. Зависимость удельного сопротивления ρ пленок $CuInSe_2$, получаемых методом вакуумного испарения, от температуры подложки $T_п$ при избыточной концентрации Se в испаряемом веществе, равной 20 % [193].

3.2.10.2 Электрические свойства

В тонких пленках $CuInSe_2$ преобладает рассеяние носителей на границах зерен, а тип носителей и их концентрация определяются в основном степенью отклонения состава от стехиометрического. Избыточное количество Se обусловливает проводимость *p*-типа, причем при повышении концентрации Se удельная проводимость пленок увеличивается [193, 195]. Пленки с недостаточным содержанием Se имеют проводимость *n*-типа. Однако при высокочастотном ионном распылении [194] пленки с дефицитом селена обладают проводимостью *p*-типа. Казмерски и др. [196] сообщали, что при испарении материала пленок из одного источника нанести пленки *p*-типа непосредственным путем не удается. Для получения пленок с дырочной проводимостью по завершении процесса осаждения осуществляют низкотемпературный отжиг в атмосфере H_2Se. Влияние избыточного количества Se в испаряемом веществе на концентрацию носителей и удельное сопротивление пленок [139] иллюстрирует рис. 3.28. Зависимость удельного сопротивления тех же пленок от темпе-

ратуры подложки приведена на рис. 3.29. В свежеосажденных пленках *n*-типа проводимости, получаемых вакуумным испарением при температуре 500 К, с подвижностью носителей (при комнатной температуре), равной 1...20 см²/(В·с), преобладает рассеяние носителей на границах зерен [196]. Для пленок, осажденных при более низкой температуре подложки (480 К), характерно дополнительное рассеяние на примесях. Отжиг пленок *n*-типа не приводит к изменению типа проводимости, однако благодаря увеличению размеров зерен подвижность носителей возрастает.

3.2.10.3 Оптические свойства

В поликристаллических пленках $CuInSe_2$, получаемых дискретным испарением, происходят прямые оптические переходы при ширине запрещенной зоны, равной (1,02±0,01) эВ [198]. Пленки, осаждаемые с помощью высокочастотного ионного распыления, имеют ширину запрещенной зоны 0,86...1,00 эВ [194]. В пленках, выращиваемых методом пульверизации с последующим пиролизом [199] на подложках, нагретых до 300... 400 °С, при энергии около 0,95 эВ наблюдается резкий край поглощения. При температуре осаждения пленок 200 °С край поглощения размыт, тогда как у пленок, получаемых при 400 °С, спектральная зависимость коэффициента поглощения имеет резкий край.

Данные, приведенные в табл. 3.2, позволяют сравнить свойства полупроводниковых пленок, осаждаемых различными методами.

3.3 Прозрачные проводящие оксиды

Тонкие прозрачные проводящие оксидные пленки уже на протяжении многих лет успешно применяются в различных областях техники. Они служат нагревательными элементами в системах, предотвращающих обледенение и запотевание стекол в самолетах; их наносят в качестве покрытий, уменьшающих статический электрический заряд, накапливающийся на панелях измерительных приборов; на их основе создают электрические контакты к жидким кристаллам, а также электрохромные и электролюминесцентные индикаторы для дисплеев. Высокая отражательная способность в инфракрасной области в сочетании с хорошей прозрачностью в видимой области спектра позволяет использовать такие пленки в качестве тепловых зеркал. Возобновившийся в последние годы исследовательский интерес к пленкам такого типа связан с возможностью изготовления на их основе высокоэффективных стабильных солнечных элементов большой площади.

Таблица 3.2. Типичные характеристики полупроводниковых пленок,

ВИ — вакуумное испарение, ГТО — газотранспортное осаждение, ГТОКО — газотранспорт
распыление, МЛЭ — молекулярно-лучевая эпитаксия, О — окунание, ОМИП — осаждение
сение слоев поликристаллического кремния на керамические подложки, ПП — пульвери
реакция замещения в твердой фазе, ТП — трафаретная печать, ХОПМОС — химическое
из паровой фазы, ЭГДО — электрогидродинамическое осаждение, ЭЛО — электролитиче
А — аморфная структура, П — поликристаллическая структура, Э — эпитаксиальный

Материал	Метод осаждения	$T_п$, °С	Кристаллическая структура	Размер зерен, мкм
Si	ХОПФ	600 . . . 750	П, ориентация ⟨110⟩→ ⟨100⟩→ ⟨111⟩	0,03
		>900	П	1 . . . 5
	ВИ	⩾500	П, ⟨111⟩ ⊥ плоскости подложки	0,5 . . . 5
	ИР	800 . . . 900	П	—
		>900	П, ориентация ⟨111⟩	—
	ПККП	—	П, ось текстуры ⟨110⟩	~10^3
	ОМИП	—	П	1 . . . 5
	ЭЛО	—	П	~10^2
	ЭГДО	Низкая температура	П	~2

применяемых для изготовления тонкопленочных солнечных элементов

ное осаждение в квазизамкнутом объеме, ДИ — дискретное испарение, ИР — ионное
на многократно используемые подложки, ОР — осаждение из раствора, ПККП — нане-
зация с последующим пиролизом, ПРО — планарное реактивное осаждение, РЗТФ —
осаждение из паров металлорганических соединений, ХОПФ — химическое осаждение
ское осаждение, ЭОГС — эпитаксиальное осаждение методом «горячих стенок»
слой, $T_и$ — температура испарителя, $T_п$ — температура подложки

Подвижность носителей μ, см²/(В·с)	Концентрация электронов n или дырок p, см$^{-3}$	Удельное сопротивление ρ, Ом·см	Примечания	Литература
—	—	10^6	Направление ориентации зависит от температуры; тип проводимости и электропроводность определяются видом и концентрацией легирующей примеси	[3, 7, 12, 13]
—	—	—	Эпитаксиальный рост на рекристаллизованном металлургическом Si при $T_п$ = 1150 °C	[10, 14]
0,3	10^{16}	10^3	Нитевидные столбчатые зерна	[17—20]
16	10^{20}	$3 \cdot 10^{-3}$	Аморфная структура при $T_п < 800$ °C	[21—24]
256	$10^{17} \ldots 10^{18}$	$\sim 10^{-1}$		
—	—	—	Подложка из муллита	[25—27]
—	—	—	Подложка из муллита; столбчатые зерна	[28, 29]
—	—	—	Подложка из Ag, Ta, Mo или графита	[30]
—	—	—	При высоких $T_п$ размер зерен ~ 30 мкм	[31]

Материал	Метод осаждения	$T_п$, °C	Кристаллическая структура	Размер зерен, мкм
CdSe	ВИ	200 ... 500	П, 60 % — гексагональная фаза, 40% — кубическая	—
	ИР	<400	П, ориентация ⟨0001⟩	—
	ПП	200 ... 300	П, гексагональная	—
	ОР	—	П, кубическая, кубическая + гексагональная	0,05 ... 0,2
CdTe	ВИ	150 ... 250	П, гексагональная	—
	ИР	~100	П, кубическая + гексагональная	—
	ГТО	500 ... 600	П	20 ... 50
	ГТОКО	—	П	20 ... 50
	ТП	—	П, кубическая	~10
	ЭОГС	~500	П	—

Продолжение

Подвижность носителей μ, $см^2/(В \cdot с)$	Концентрация электронов n или дырок p, $см^{-3}$	Удельное сопротивление ρ, Ом·см	Примечания	Литература
—	10^{20}	$<10^7$	Гексагональная структура при $T_п$, равной комнатной температуре; эпитаксиальный рост (0001) CdSe ‖ (0001) Al_2O_3 при $T_п \sim 580°C$, CdSe—Ge при $T_п = 300 \ldots 450°C$	[32—37]
—	—	$10^7 \ldots 10^9$	Эпитаксиальный рост (0001) CdSe ‖ (0001) Al_2O_3 при $T_п > 400$ °C	[38—40]
—	—	—		[41]
1 . . . 10	$5 \cdot 10^{17} \ldots 5 \cdot 10^{18}$	$10^8 \ldots 10^9$	Высокая фотопроводимость	[41, 45, 46]
—	—	$10^6 \ldots 10^8$	Кубическая структура при $T_п$, равной комнатной температуре	[63, 64]
—	—	$10^6 \ldots 10^8$	При использовании двух мишеней из Cd и CdTe при $T_п \approx 20$ °C образуется гексагональная структура, при $T_п \approx 350$ °C — кубическая	[63, 65, 66]
20 . . . 30	$3 \cdot 10^{13}$	10^5		[68]
$10^{-3} \ldots 1$	$5 \cdot 10^{15}$	—	Эпитаксиальный рост на монокристаллическом CdTe	[63, 70—72]
—	—	0,1 . . . 1		[73, 74]
54 . . . 69	10^{17}	—		[67]

Материал	Метод осаждения	$T_п$, °C	Кристаллическая структура	Размер зерен, мкм
InP	ВИ	~225	П	>1
	ХОПФ	<550	П, разориентированные зерна	⩽1
	ХОПМОС	500 . . . 700	Э	—
	ПРО	280	Э	40
Zn_3P_2	ВИ	~200	П, ориентированные зерна	1 . . . 2
	ХОПФ	600	—	—
GaAs	ХОПФ	~700	П, ориентированные зерна	5 . . . 10
	ХОПМОС	—	П, сфалерит	200 . . . 500
CdS	ВИ	200 . . . 250	П, ориентированные столбчатые зерна, ось *c* ⊥ подложке, вюртцит	1 . . . 5
	ПП	300 . . . 350	П, ориентированные зерна, вюртцит	0,1 . . . 1,0
	ИР	300 . . . 500	П, ориентированные столбчатые зерна	⩽1

Продолжение

Подвижность носителей μ, см²/(В·с)	Концентрация электронов *n* или дырок *p*, $см^{-3}$	Удельное сопротивление ρ, Ом·см	Примечания	Литература
~25	$2 \cdot 10^{16}$	—	Два испарителя	[80]
~10	$10^{15} \ldots 10^{17}$	10 . . . 100	Ориентация ⟨110⟩ при $T_п \approx 600$ °C	[77—79]
3100	$>10^{16}$	—	На подложке из GaAs, легированного Cr	[76]
—	—	—	При $T_п \approx 380$ °C эпитаксия низкого качества	[81]
10 . . . 40	—	$\sim 10^5$	Преимущественная ориентация при $T_п > 220$ °C	[82, 83]
10 . . . 12	—	200 . . . 400		[68]
—	$5 \cdot 10^{16} \ldots 10^{17}$	—	Направление ориентации зависит от концентрации арсина	[90—94]
—	$6 \cdot 10^{16}$	—		[86—89]
0,1 . . . 10	$10^{16} \ldots 10^{18}$	—	Сфалерит при $T_п$ от комнатной температуры до 150 °C	[107—130]
1 . . . 5 (после отжига)	$\leqslant 10^{18}$	$10^5 \ldots 10^7$, 0,1 . . . 1 (после отжига)	При определенных условиях образуется структура сфалерита; при освещении проводимость возрастает в $10^4 \ldots 10^6$ раз; после рекристаллизации размер зерен 4 мкм	[109, 131—143]
—	—	10^8		[148]

Материал	Метод осаждения	$T_п$, °C	Кристаллическая структура	Размер зерен, мкм
CdS	ОР	—	П, сфалерит, вюртцит или их смесь	~0,1
	ТП	—	П	10
	ГТОКО	—	Э	—
	ХОПФ	—	Э	—
$Cu_{1,8}Se$	ВИ	150 ... 275	П, кубическая гранецентрированная решетка	~1
Cu_2S	О	>90 (температура раствора)	П, ориентированные зерна, ось $c \perp$ подложке, слой непланарной формы	1 ... 3
	РЗТФ	200 (температура реакции)	П, ориентированные зерна, ось $c \perp$ подложке, слой плоской формы	1 ... 3
	ВИ	100 ... 120	П	—
	ИР	150	П	—
	ПП	~150	П	0,1 ... 0,2
$CuInSe_2$	ВИ (один испаритель)	220 ... 250	П, ориентация ⟨001⟩ при толщине пленок >150 нм	~0,5
	ВИ (два испарителя)	300 ... 340	П	1 ... 2

Продолжение

Подвижность носителей μ, см²/(В·с)	Концентрация электронов *n* или дырок *p*, см⁻³	Удельное сопротивление ρ, Ом·см	Примечания	Литература
—	—	$10^7 \ldots 10^9$	При освещении проводимость возрастает в $10^4 \ldots 10^6$ раз	[154, 156]
—	—	10^{-2}		[73, 74]
241	—	$10^{-3} \ldots 1$	Электрические свойства зависят от $T_п$	[161]
100 ... 150	—	10 ... 100		[163]
10	$2 \cdot 10^{21}$			[174]
1 ... 5	$10^{19} \ldots 10^{20}$	$10^{-1} \ldots 10^{-2}$	Размер зерен и направление ориентации зависят от аналогичных параметров CdS; переменный состав	[181, 182]
1 ... 5	10^{19}	0,1	Состав, близкий к стехиометрическому	[118, 183]
—	—	200 ... 400	Стехиометрический состав	[184, 185]
—	—	10 ... 100		[144]
—	—	—	Нарушенная стехиометрия	[189]
~10	$10^{17} \ldots 10^{19}$	$10^{-2} \ldots 10^2$	ρ зависит от $T_п$; ρ, μ, *p* зависят от избыточной концентрации Se в испаряемом веществе	[193, 196]
—	$3 \cdot 10^{16} \ldots 4 \cdot 10^{16}$	$\sim 10^2$	$T_и$ ($CuInSe_2$) = =1150 °C, $T_и$ (Se) = = 200 °C; ρ зависит от $T_и$ (Se)	[80, 195]

Материал	Метод осаждения	$T_п$, °C	Кристаллическая структура	Размер зерен, мкм
$CuInSe_2$	ДИ	450	П	0,1
		200	А	—
	ПП	~350	П, сфалерит	—
	ИР	—	П, халькопирит	~1
	МЛЭ	300	(112) $CuInSe_2$ ‖ (0001) CdS	—

Для того чтобы пленки обладали необходимой степенью прозрачности и высокой проводимостью, их ширина запрещенной зоны должна превышать 3 эВ, а носители заряда должны иметь низкую эффективную массу и большую подвижность. Чаще всего применяются прозрачные проводящие пленки из SnO_2, In_2O_3 и Cd_2SnO_4. Недавно получены пленки ZnO, которые по своим свойствам пригодны для создания прозрачных электродов. Для удобства сравнения характеристик различных оксидных пленок Фразером и др. [201] был введен некий критерий качества, в котором фигурируют оптический коэффициент пропускания и слоевое сопротивление. При описании характеристик солнечных элементов Хаак [202] предложил использовать следующую форму этого критерия:

$$\phi_{TC} = T^{10}/R = \sigma d \exp(-\alpha d). \quad (3.1)$$

Здесь T — коэффициент пропускания, R — слоевое сопротивление (Ом), σ — удельная проводимость (Ом$^{-1}$·см$^{-1}$), α — коэффициент поглощения света и d — толщина пленки (см). При фиксированном значении слоевого сопротивления критерий качества ϕ_{TC} можно выразить через основные параметры материала пленки и представить в виде

$$\phi_{TC} \sim \exp(-\text{const}\cdot\alpha/\sigma).$$

Величина ϕ_{TC} достигает максимума при минимальном значении отношения α/σ. Это отношение записывается в виде

$$\alpha/\sigma = q/\pi c n \nu^2 \mu^2 m^*.$$

Продолжение

	Подвижность носителей μ, см²/(В·с)	Концентрация электронов n или дырок p, $см^{-3}$	Удельное сопротивление ρ, Ом·см	Примечания	Литература
	—	—	—	$T_и \approx 1350\ °C$	[198]
	—	—	$2 \cdot 10^6 \ldots 8 \cdot 10^6$	$T_и \approx 1300\ °C$	[197]
	—	—	2	Тип структуры зависит от $T_п$	[199]
	6	—	0,3 ... 2		[194]
	—	—	—	$T_и$ (Cu) $\approx 1030\ °C$, $T_и$ (In) $\approx 850\ °C$, $T_и$ (Se) $= 200\ °C$	[200]

Здесь $\mu = q\tau/m^*$ — подвижность свободных электронов в зоне проводимости, m^* — эффективная масса свободных носителей, τ — время релаксации, n — показатель преломления, q — заряд электрона и c — скорость света. Очевидно, α/σ имеет наиболее низкие значения при высоких μ и малых m^*, поскольку эти параметры связаны соотношением

$$\mu = (m^*)^{-x}.$$

Значение x для многих полупроводниковых материалов приблизительно равно 1,35 [203].

Для получения пленок прозрачных проводящих оксидов применяют различные методы осаждения, в том числе: ионное распыление в тлеющем разряде постоянного тока [201, 204—209], высокочастотное ионное распыление [210—215], ионно-лучевое распыление [207, 216], ионное осаждение [217], пульверизацию с последующим пиролизом [218—225], химическое осаждение из паровой фазы [226, 227], электронно-лучевое [228], дискретное [229], реактивное [230—232] и активированное реактивное [233, 234] испарения, а также анодирование [207]. В следующих разделах кратко обсуждаются различные физические свойства пленок, важные с точки зрения их использования в солнечных элементах.

3.3.1 Оксид кадмия (CdO)

3.3.1.1 Структурные свойства

Пленки CdO имеют структуру каменной соли (NaCl) с преимущественной ориентацией оси <100> относительно нормали к поверхности подложки. Постоянная кристаллической решетки увеличивается при повышении концентрации носителей, причем ее относительное изменение может достигать 0,88 % [235].

3.3.1.2 Электрические свойства

Концентрация и подвижность носителей в пленках CdO составляют соответственно $5 \cdot 10^{16} \ldots 10^{21}$ $см^{-3}$ и 2...120 $см^2/(В \cdot с)$ [235]. Установлено, что эффективная масса электронов вблизи дна зоны проводимости примерно равна $0{,}14 m_e$ [236] и ее значение возрастает при повышении концентрации носителей [237]. Данный эффект можно объяснить непараболичностью зоны проводимости и увеличением постоянной кристаллической решетки [237]. Пленки CdO имеют низкое удельное сопротивление, значение которого достигает $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см [238].

3.3.1.3 Оптические свойства

Край основной полосы поглощения CdO расположен в видимой области спектра (при длине волны ~0,5 мкм). Вследствие высокой концентрации носителей плазменная частота лежит в инфракрасной области[1]. Оптические свойства пленок вблизи плазменной частоты [237] с достаточной точностью описываются теорией Друде. При увеличении концентрации носителей край поглощения перемещается от 2,3 к 2,7 эВ. Данный эффект обусловлен сдвигом Бурштейна — Мосса[2].

3.3.2 Оксид олова (SnO_2)

3.3.2.1 Структурные свойства

Пленки SnO_x являются объектом активных исследований. Как и массивные образцы, они имеют структуру рутила [221], а направление ориентации содержащихся в них кристаллитов, по-

---

[1] Здесь авторами допущена неточность: при увеличении в полупроводнике концентрации свободных носителей наблюдаются повышение плазменной частоты и ее смещение в ближнюю инфракрасную область спектра. — *Прим. перев. и ред.*

[2] В условиях сильного вырождения, когда уровень Ферми E_f лежит в зоне проводимости (в электронном полупроводнике), принцип Паули практически исключает возможность переходов в состояния зоны проводимости с энергией, меньшей E_f. Край поглощения при этом отвечает энергии $E_g + E_f - E_c$ (E_g — ширина запрещенной зоны, E_c — дно зоны проводимости), т. е. смещается в область более высоких энергий. Это явление называется сдвигом Бурштейна — Мосса. — *Прим. перев.*

видимому, зависит от метода осаждения. Пленки SnO_2 (беспримесные и легированные сурьмой), получаемые методом пульверизации с последующим пиролизом, состоят из зерен с преимущественной ориентацией относительно направления <200>, если их осаждение проводится на подложки с пониженной температурой (623...723 К), и преимущественной ориентацией относительно направления <110> при более высоких температурах подложки (>723 К). Легирование пленок фтором приводит к появлению преимущественной ориентации зерен относительно <112> и <121> при низкой концентрации примеси и относительно <121> при высокой концентрации фтора [219, 220]. Для пленок, получаемых ионным распылением при повышенном содержании кислорода, характерна преимущественная ориентация зерен относительно <110>, в то время как при пониженном давлении кислорода — относительно <101> [206]. В пленках SnO_2, осаждаемых методом реактивного ионного распыления, обнаружена фаза, состоящая из SnO, наличие которой, как установлено, зависит от ряда параметров процесса осаждения [206], в частности от парциального давления кислорода при распылении [205].

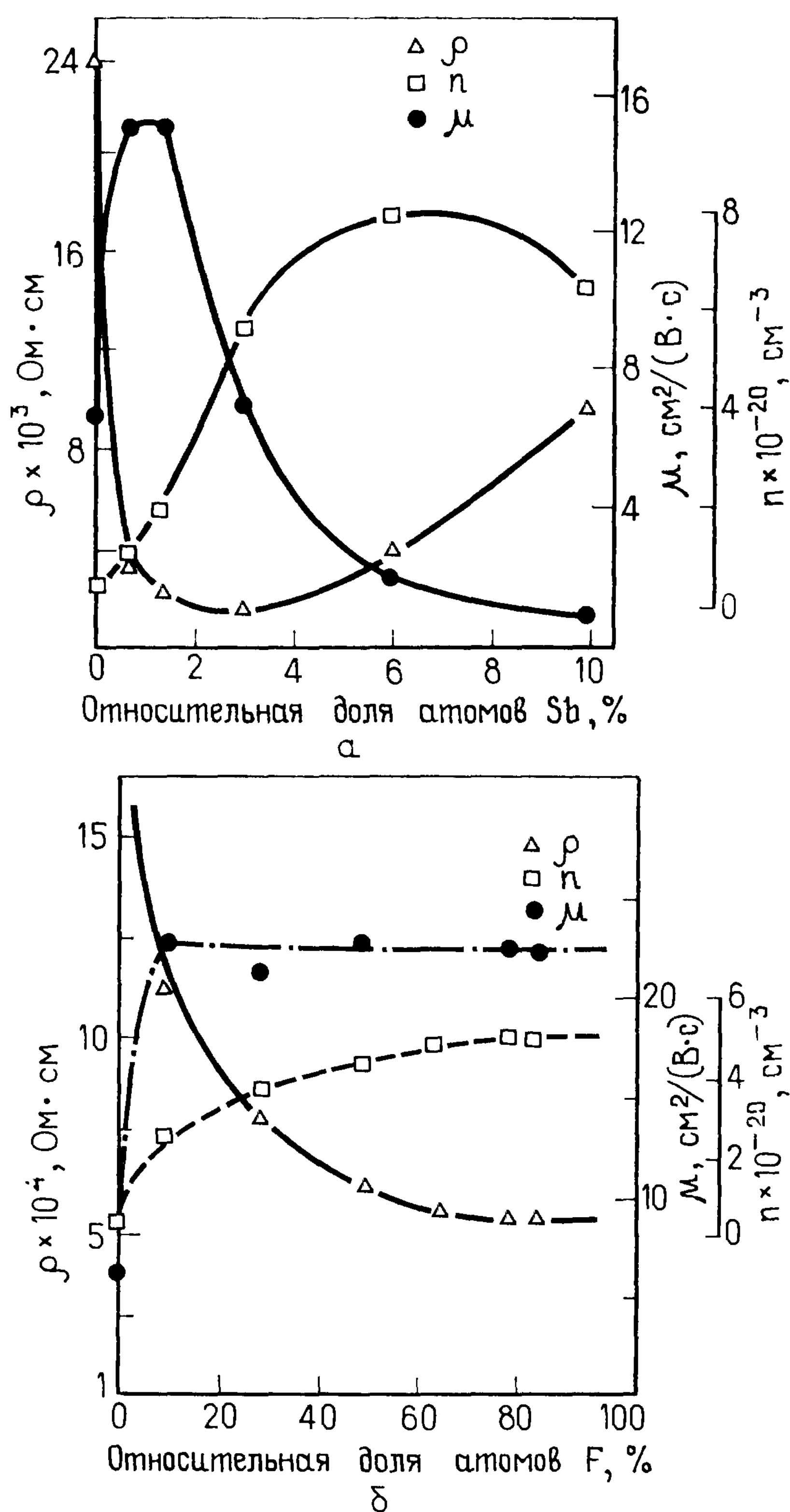


Рис. 3.30. Зависимости удельного сопротивления ρ, подвижности μ и концентрации n носителей от содержания примеси в пленках SnO_x, легированных Sb (*а*) и F (*б*) [219, 220].

3.3.2.2 Электрические свойства

Подвижность носителей в пленках SnO_2 ниже, чем в массивных образцах, и ее значения при концентрации носителей $10^{18}...10^{21}$ см$^{-3}$ и удельном сопротивлении $0,1...4 \cdot 10^{-4}$ Ом·см изменяются в пределах 10...50 см^2/(В·с). Рассеяние носителей на границах зерен является основным процессом, ограничивающим их подвижность [219—221, 223]. Удельное сопротивление пленок SnO_2, легированных фтором, ниже, чем пленок, легиро-

ванных сурьмой [219, 220, 239]. Различная форма зависимости подвижности носителей от концентрации примеси в пленках, легированных сурьмой и фтором (см. рис. 3.30), вызвана изменением характера рассеяния на границах зерен [219, 220]. Отжиг этих пленок в вакууме или в атмосфере водорода понижает их удельное сопротивление, а отжиг на воздухе приводит к его увеличению [240]. Эффект, получаемый в результате отжига, обусловлен хемосорбцией или десорбцией кислорода, происходящими главным образом в области границ зерен [240].

3.3.2.3 Оптические свойства

В легированных пленках SnO_2 при изменении концентрации носителей от 10^{18} до $4{,}6 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ наблюдается значительный сдвиг Бурштейна — Мосса (с 3,97 эВ до 4,63 эВ). Оптические свойства пленок вблизи плазменной частоты, лежащей в инфракрасной области, могут быть интерпретированы в рамках теории Друде. Эффективная масса носителей, определяемая по результатам измерений спектрального положения плазменной частоты, изменяется от $0{,}1m_e$ до $0{,}3m_e$, а характер ее зависимости от концентрации носителей свидетельствует о непараболичности зоны проводимости [219—221, 223].

В заключение следует отметить, что пленки SnO_2 обладают высокой стабильностью, сильной адгезией (при осаждении на стекло, кварц и подложки из других материалов), а также устойчивостью к воздействию влаги и кислот.

3.3.3 Оксид индия (In_2O_3)

3.3.3.1 Структурные свойства

Пленки In_2O_3 и ITO (смеси оксидов индия и олова), аналогично массивным кристаллам, имеют объемноцентрированную кристаллическую решетку и состоят из зерен с преимущественной ориентацией относительно направления $\langle 111 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$ [201, 208, 222, 224]. При получении пленок методом ионного распыления в тлеющем разряде на постоянном токе на направление ориентации зерен существенное влияние оказывают такие параметры процесса осаждения, как температура подложки, скорость распыления и парциальное давление кислорода [213]. Имеются противоречивые данные о наличии в этих пленках фазы, которая представляет собой химическое соединение Sn. В пленках, нанесенных методом ионного распыления, Боушел и др. [241] обнаружили Sn_3O_4, тогда как в пленках, полученных посредством пульверизации с последующим пиролизом, выявлена фаза SnO_2 при концентрации Sn выше 60...80 % [224]. Однако Мэнифейсер и др. [222] не наблюдали фазы, состоящей из соединения Sn.

3.3.3.2 Электрические свойства

Удельное сопротивление, концентрация носителей и их подвижность в пленках In_2O_3 обычно равны $2\cdot10^{-4}\ldots10^{-2}$ Ом·см, $10^{19}\ldots2\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ и 15...70 см^2/(В·с) соответственно. Для пленок, осаждаемых методом пульверизации с последующим пиролизом, оптимальное атомное содержание Sn, обеспечивающее высокие значения удельной проводимости и оптического коэффициента пропускания, составляет ~10 %. При более высоком содержании Sn удельная проводимость уменьшается [224] вследствие образования в пленках In_2O_3 кластеров $(SnO_2)_2$.

Детальных исследований механизма проводимости в пленках In_2O_3 не проводилось. Преобладающим механизмом рассеяния носителей в невырожденных пленках, получаемых реактивным ионным распылением [242], вероятно, является рассеяние на границах зерен. Рядом авторов [208, 214, 243, 244] приведены данные по влиянию отжига в различной атмосфере на удельное сопротивление пленок, осаждаемых с помощью ионного распыления. Наблюдаемые изменения этой величины могут быть связаны с укрупнением зерен [208], диффузией кислорода внутрь пленки или его экзодиффузией [214], а также с изменением свойств границ зерен [243].

Легирование пленок In_2O_3 кадмием обеспечивает низкое удельное сопротивление (~$3{,}3\cdot10^{-4}$ Ом·см) при концентрации носителей ~$3\cdot10^{20}$ см$^{-3}$ и их подвижности, приблизительно равной 6 см^2/(В·с) [245]. Очень высокие значения подвижности носителей получены при легировании пленок титаном ($\mu\approx120$ см^2/(В·с), $n\approx10^{20}$ см$^{-3}$) и цирконием ($\mu\approx170$ см^2/(В·с), $n\approx8\times10^{19}$ см$^{-3}$).

3.3.3.3 Оптические свойства

In_2O_3 имеет «непрямую» запрещенную зону шириной 2,6 эВ [246], а разрешенные прямые оптические переходы, согласно данным разных авторов [214, 242, 244, 246, 247], соответствуют энергиям 3,6...3,85 эВ. При изменении концентрации носителей n величина сдвига Бурштейна — Мосса меняется пропорционально $n^{2/3}$, что свидетельствует о параболичности зоны проводимости [214, 224, 247]. Значения эффективной массы носителей, определенные исходя из величины этого сдвига, лежат в пределах от $0{,}25m_e$ до $0{,}45m_e$ [214, 224, 242, 247], причем расчетные значения приведенной массы всегда больше эффективной массы электронов, что возможно при отрицательной кривизне валентной зоны [214, 224, 247]. Пленки In_2O_3 легко травятся кислотами.

3.3.4 Станнат кадмия (Cd_2SnO_4)

3.3.4.1 Структурные свойства

Cd_2SnO_4 — единственный проводящий оксид, который имеет различную кристаллическую структуру при получении его в виде пленок (кубическая решетка шпинели) и в виде массивных образцов (орторомбическая решетка). Хаак [210, 249] установил, что пленки станната кадмия, осаждаемые с помощью высокочастотного ионного распыления, обычно представляют собой многофазные системы, состоящие из CdO, $CdSnO_3$ и Cd_2SnO_4. Для получения пленок, содержащих единственную фазу — Cd_2SnO_4, после их нанесения проводят отжиг в атмосфере Ar и CdS.

3.3.4.2 Электрические свойства

Концентрация и подвижность носителей в пленках станната кадмия составляют $10^{17}...10^{21}$ $см^{-3}$ и 8...73 $см^2/(В \cdot с)$ соответственно [210, 212, 248]. Отожженные однофазные пленки, осаждаемые методом ионного распыления, отличаются высокой концентрацией носителей ($>10^{20}$ $см^{-3}$). Мията и др. [212], регулируя параметры процесса ионного распыления, получали (без последующего отжига) пленки с низким удельным сопротивлением, достигающим $5 \cdot 10^{-4}$ Ом · см.

3.3.4.3 Оптические свойства

В аморфных пленках, создаваемых методом ионного распыления, обнаружено увеличение ширины запрещенной зоны с 2,06 до 2,85 эВ при повышении концентрации носителей от $1,1 \times 10^{17}$ до $1,2 \cdot 10^{20}$ $см^{-3}$. Это изменение ширины запрещенной зоны связано с влиянием сдвига Бурштейна — Мосса [248]. Рассчитанная по результатам оптических измерений эффективная масса носителей, приблизительно равная $0,04m_e$, зависит от их концентрации. Однако приведенные выше данные поставлены Хааком под сомнение, поскольку изучавшиеся пленки представляли собой многофазные системы.

3.3.5 Оксид цинка (ZnO)

3.3.5.1 Структурные свойства

Тонкие высокопроводящие пленки ZnO получены недавно [218, 223, 250, 251], и объем экспериментальных исследований по их изучению ограничен. Подробный анализ структурных, электрических и оптических свойств пленок, осаждаемых методом пульверизации с последующим пиролизом, выполнен Арано-

вичем и др. [218]. Эти пленки имеют структуру вюртцита с осью c, перпендикулярной плоскости подложки. Пленки ZnO, полученные посредством пульверизации с последующим пиролизом и легированные индием, состоят из разориентированных кристаллитов размером 20...40 нм [269]. Пленки, осаждаемые химическим методом из паров металлорганических соединения [270] на подложки, нагретые более чем до 250 °С,— поликристалличны, а зерна размером ~ 10 нм имеют столбчатую форму. Ось c зерен ориентирована перпендикулярно плоскости подложки, и их размер (5...20 нм) увеличивается при повышении температуры подложки. Сообщалось также [271] о получении пленок ZnO с помощью высокочастотного реактивного магнетронного распыления.

3.3.5.2 Электрические свойства

На электрические свойства пленок, получаемых методом пульверизации с последующим пиролизом, значительное влияние оказывают температура подложки и скорость распыляющего потока воздуха. Непосредственно после осаждения пленки имеют высокое удельное сопротивление ($\sim 10^2$ Ом·см), которое уменьшается примерно до 10^{-3} Ом·см в результате отжига в вакууме [223] или в водороде [218]. Это снижение удельного сопротивления связано в основном с изменением подвижности носителей [223]. Анализ температурной зависимости термо-э.д.с. свидетельствует о преобладающем влиянии механизма рассеяния носителей на ионизированных примесях [218]. При наличии освещения проводимость пленок возрастает в 100 раз, т. е. в пленках фоторезистивный эффект выражен слабее, чем в массивных образцах. Характер процесса переноса носителей при воздействии излучения претерпевает глубокие изменения после отжига пленок, вероятно, под влиянием кислорода, хемосорбированного на поверхности пленки и в области границ зерен.

В одной из последних работ [269] сообщается о получении посредством пульверизации с последующим пиролизом пленок ZnO большой площади, имеющих низкое удельное сопротивление ($\sim 8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см) и высокую концентрацию электронов ($\sim 5 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$) при их подвижности ~ 15 см^2/(В·с). По мере увеличения концентрации носителей их подвижность сначала понижается, а затем возрастает. Такой вид зависимости объясняется захватом носителей границами зерен. Пленки ZnO, осаждаемые химическим методом из паров металлорганических соединений [270] на подложки с температурой 280...350 °С, имеют удельную проводимость в пределах 10^{-2}...50 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Подвижность носителей в пленках ограничена из-за процессов термоионной и термоэлектронной эмиссии на границах зерен. При использовании высокочастотного реактивного магнетронного

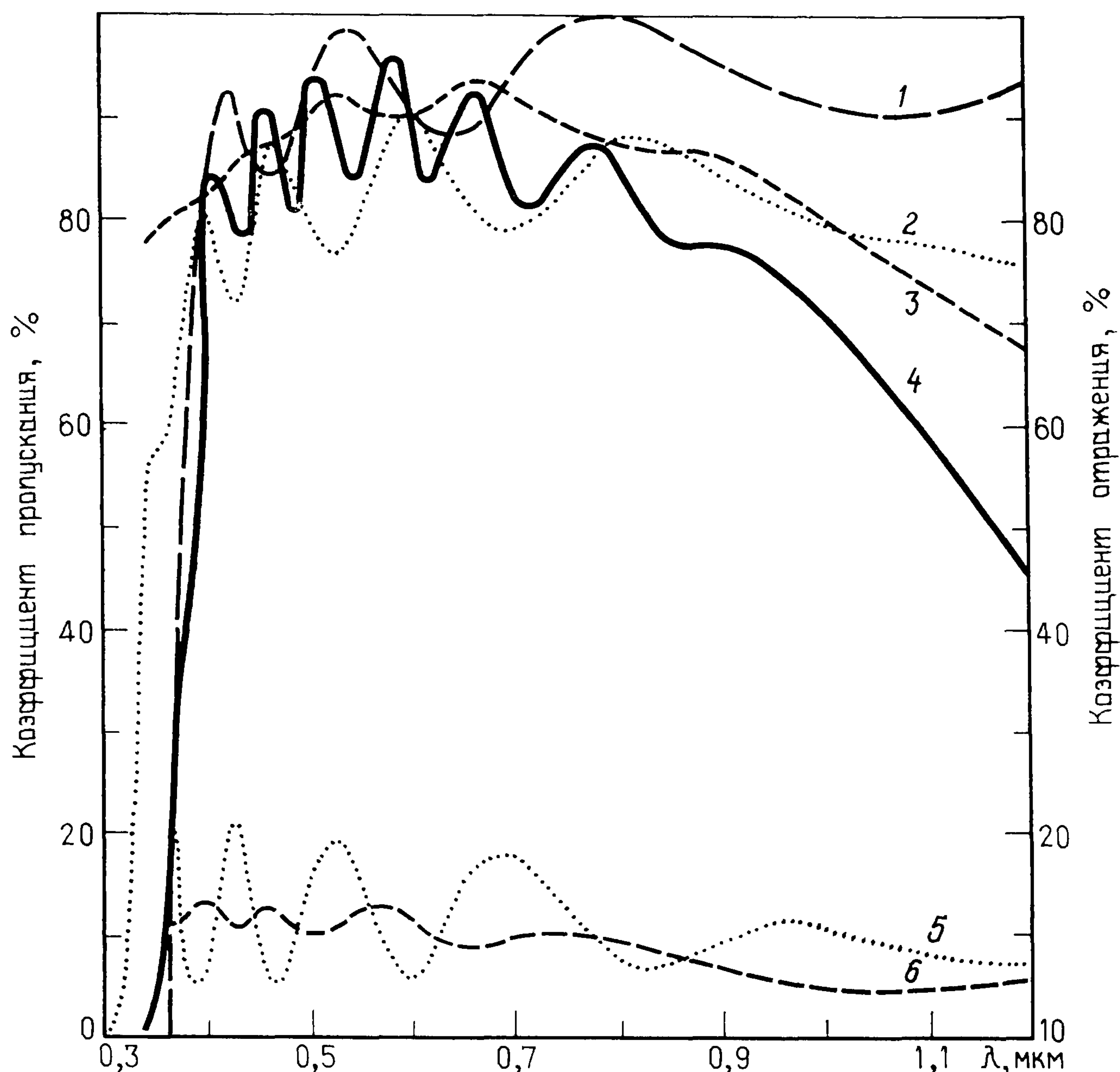


Рис. 3.31. Спектральные зависимости параметров различных прозрачных проводящих пленок. Коэффициент пропускания: *1* — ZnO [251], *2* — ITO [225], *3* — SnO_2, легированный фтором [219], *4* — Cd_2SnO_4 [252]. Коэффициент отражения: *5* — ITO [225], *6* — SnO_2, легированный фтором [219].

распыления могут быть получены пленки ZnO с удельной проводимостью $10^{-8}...5 \cdot 10^{2}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, значение которой определяется условиями процесса распыления.

3.3.5.3 Оптические свойства

Для пленок ZnO, как и для массивных кристаллов этого вещества, характерны прямые оптические переходы, которым отвечает ширина запрещенной зоны 3,3 эВ [218]. Пленки, осаждаемые методом пульверизации с последующим пиролизом, обладают высоким оптическим коэффициентом пропускания (~85 %) в области солнечного спектра при удельном сопротивлении ~$8 \cdot 10^{-4}$ Ом · см [269]. У пленок со слоевым сопротивлением 85 Ом/квадрат, получаемых магнетронным распылением [271], коэффициент пропускания в спектральном диапазоне 0,4... 0,8 мкм составляет около 90 %.

В табл. 3.3 приведены для сравнения характеристики нескольких видов прозрачных проводящих оксидных пленок, осаж-

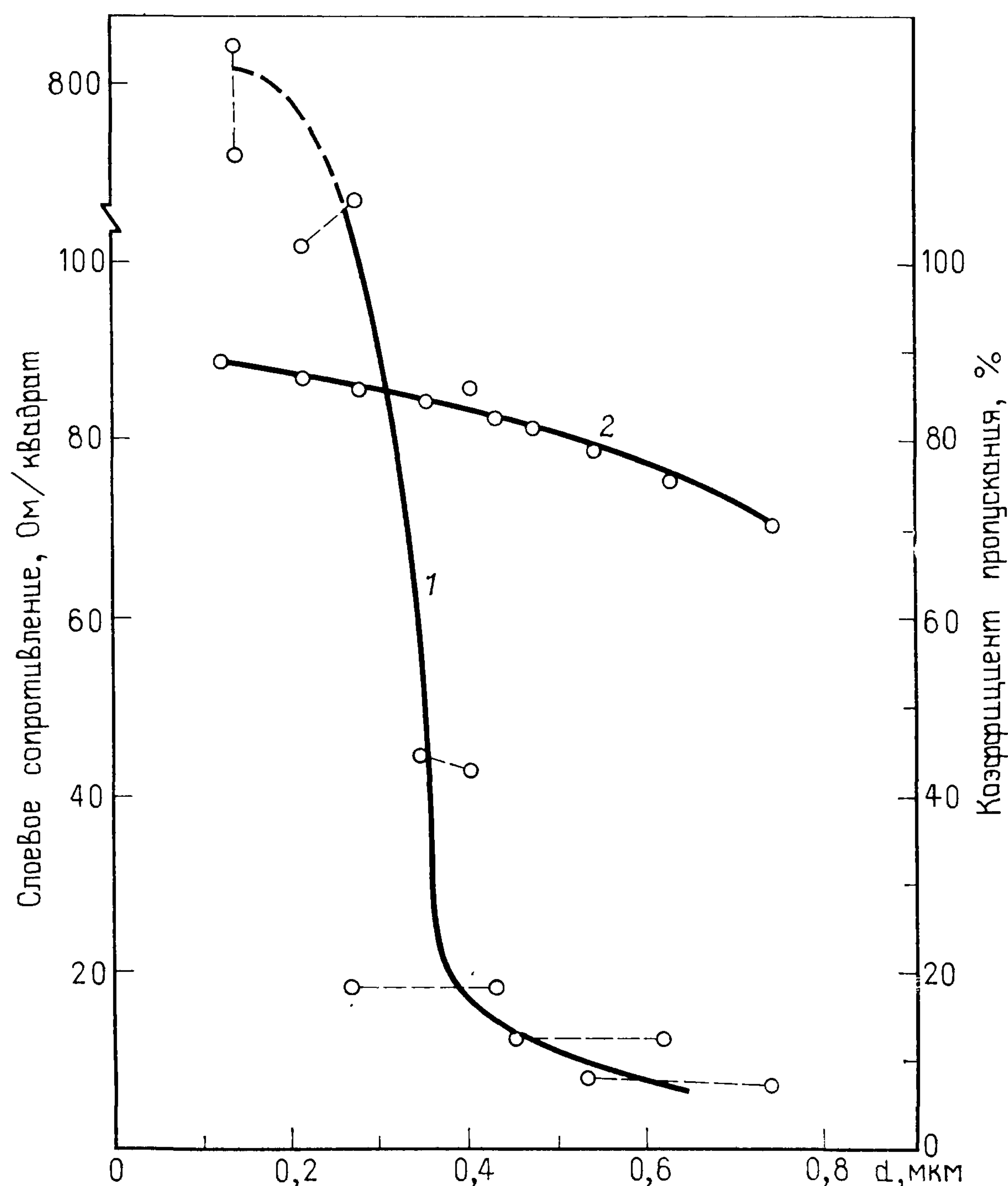


Рис. 3.32. Зависимости слоевого сопротивления (*1*) и коэффициента пропускания (*2*) легированных фтором пленок SnO_x, полученных методом пульверизации с последующим пиролизом, от их толщины *d*.

даемых разными методами. На рис. 3.31 изображены спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения различных оксидных пленок. На рис. 3.32 представлены зависимости слоевого сопротивления и коэффициента пропускания легированных фтором проводящих оксидных пленок SnO_x от их толщины.

3.4 Кинетические явления в металлических пленках

Металлические пленки применяются для создания прозрачных электродов в солнечных элементах с барьером Шоттки, а также сетчатого и сплошного контактов в различных конструкциях солнечных элементов. В данном разделе кратко рассмотрены те свойства металлических пленок, которые влияют на характеристики элементов. Более глубокое и подробное обсуждение этих вопросов проведено в ряде монографий [254, 255] и обзоров [256—258].

Таблица 3.3. Характеристики прозрачных проводящих оксидных пленок, получаемых различными методами

АРИ — активированное реактивное испарение, ИР — ионное распыление, ПП — пульверизация с последующим пиролизом

Вид пленки	Метод осаждения	Слоевое сопротивление, Ом/квадрат	Коэффициент пропускания при различных значениях длины волны (мкм)										
			0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	1,20	1,60
SnO_2	ИР	500	0,73	0,93	0,94	0,85	0,82	0,85	0,92	0,92	—	—	—
SnO_2	ПП	9,2	0,87	0,87	0,89	0,91	0,90	0,93	0,92	0,82	0,81	0,62	0,13
ITO	ИР	5,5	0,66	0,87	0,92	0,93	0,92	0,90	0,94	0,9	0,9	—	—
ITO	ПП	5,4	0,81	0,8	0,8	0,8	0,91	0,83	0,8	0,83	0,88	0,76	0,39
ITO	АРИ	2,2	0,79	—	—	—	0,91	—	—	—	0,91	0,8	0,58
Cd_2SnO_4	ИР	1,7	0,64	0,81	0,93	0,84	0,92	0,89	0,84	0,85	0,86	0,46	—
$CdSnO_3$	ПП	17	0,56	0,78	0,85	0,80	0,88	0,80	0,89	0,85	0,85	—	—
ZnO	АРИ	40	0,82	0,86	0,94	0,99	0,90	0,89	0,95	0,99	1,0	0,94	0,97

Вид пленки	Метод осаждения	Слоевое сопротивление, Ом/квадрат	Критерий качества пленок $\phi_{TC} \times 10^3$ [см. формулу (3.1)] для различных значений длины волны (мкм)											Литература
			0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	1,20	1,60	
SnO_2	ИР	500	0,09	0,97	1,1	0,39	0,27	0,39	0,7	0,87	—	—	—	[215]
SnO_2	ПП	9,2	16,9	27	33,9	42,3	37,9	52,6	47,2	25,5	13,2	0,91	—	[219]
ITO	ИР	5,5	2,9	45,2	79,0	88,0	79	63,1	97,9	63,4	63,4	—	—	[214]
ITO	ПП	5,4	22,5	19,9	19,9	19,9	72,1	28,7	19,9	28,7	51,6	11,9	0,02	[225]
ITO	АРИ	2,2	43	—	—	—	177	—	—	—	177	54	2	[233]
Cd_2SnO_4	ИР	1,7	6,8	71,5	284,7	102,9	255,55	183,4	102,9	115,8	130,2	0,25	—	[252]
$CdSnO_3$	ПП	17	0,18	4,9	11,6	6,3	16,5	6,3	18,3	18,3	11,6	—	—	[253]
ZnO	АРИ	40	3,4	5,5	13,5	22,6	8,7	7,8	15,0	22,6	25	13,5	18,4	[234]

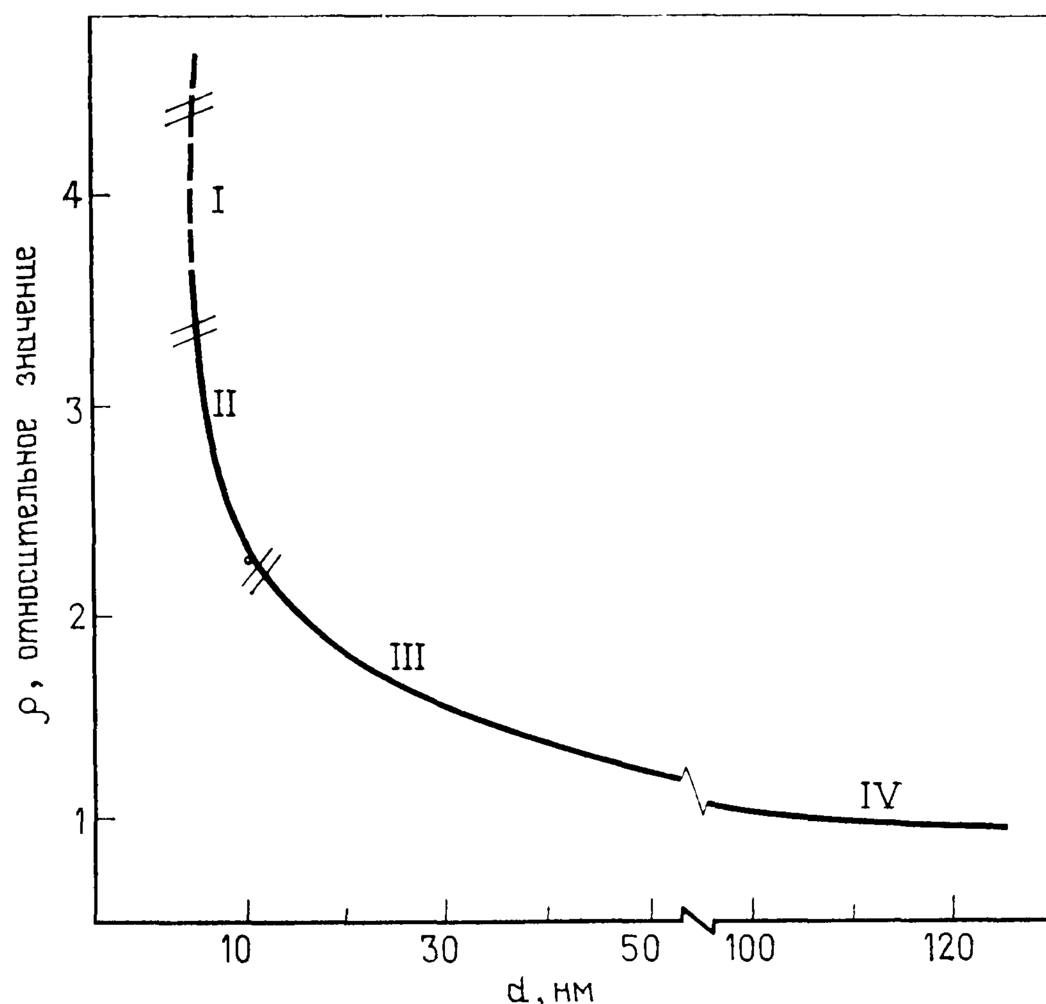


Рис. 3.33. Типичная зависимость удельного сопротивления ρ при 300 K пленки Au, нанесенной на стеклянную подложку, от ее толщины *d*. Области I—IV характеризуются различными механизмами проводимости.

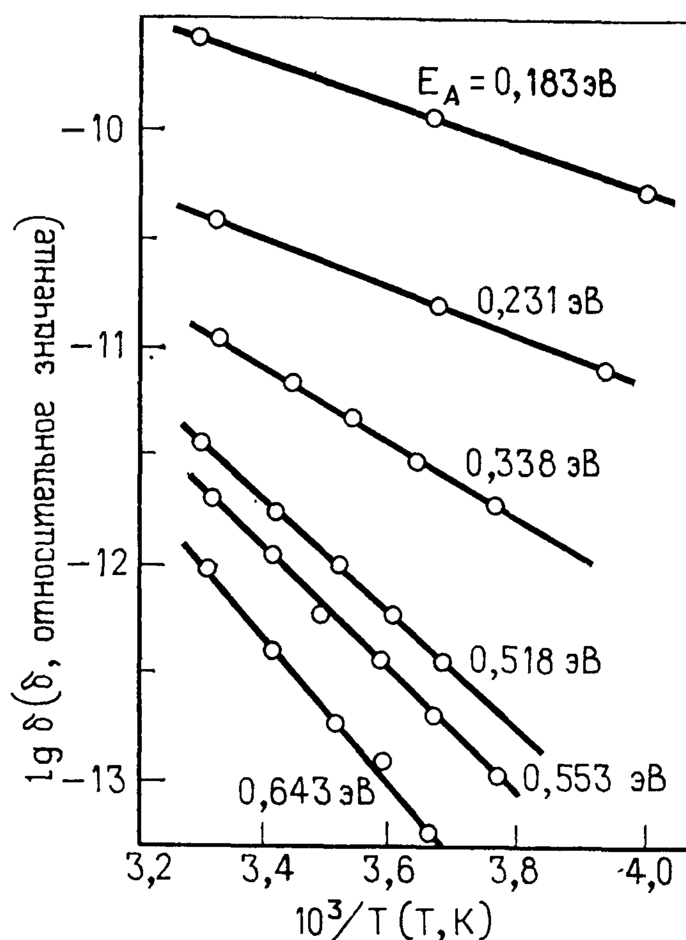


Рис. 3.34. Температурные зависимости логарифма удельной проводимости несплошных пленок платины различной толщины, описываемые уравнением Аррениуса [254]. Увеличение толщины пленок соответствует возрастанию E_A — расчетных значений энергии активации.

3.4.1 Электрические свойства

Типичная зависимость удельного сопротивления металлической пленки от ее толщины показана на рис. 3.33. Эта зависимость имеет четыре характерные области. Область I соответствует несплошным пленкам, состоящим из отдельных островков (гранул). Электропроводность таких пленок определяется расстоянием между островками, их размерами и температурой. Как видно из рис. 3.34, зависимость удельной проводимости сверхтонких пленок платины от температуры отвечает уравнению Аррениуса. Измеренные значения энергии активации совпадают со значениями, определяемыми из выражения для удельной проводимости

$$\delta = (AqT/k) \exp \{-[(\phi - Bq^2/d)/kT]\}.$$

Здесь A и B — постоянные величины, ϕ — работа выхода электронов из массивного металлического образца, d — расстояние между островками. Величина Bq^2/d характеризует уменьшение работы выхода под влиянием сил изображения. Температурный коэффициент удельного сопротивления отрицателен, и его значение зависит от микроструктуры пленки.

В области II пленки обладают физически несплошной, сетчатой структурой, однако островки электрически соединены друг с другом. Удельное сопротивление и его температурный коэффициент зависят от относительного объема сплошных участков пленки, и каждая из этих величин является суммой двух составляющих, связанных со сплошной и несплошной частями пленки.

В области III для пленок характерна физически сплошная однородная структура. Их удельное сопротивление ρ_F может быть представлено в виде суммы

$$\rho_F = \rho_B + \rho_S + \rho_{GB} + \rho_D + \rho_I,$$

каждое слагаемое которой отвечает определенному механизму рассеяния (символами B, S, GB, D и I обозначены процессы рассеяния электронов соответственно на фононах в объеме пленки, свободных поверхностях пленки, границах зерен, структурных дефектах и примесях). Слагаемое, связанное с рассеянием на поверхности, зависит от толщины пленки и ее поверхностных свойств. В эпитаксиальных пленках, а также пленках с крупными ориентированными зернами, получаемых путем осаждения металлов на сильно нагретые подложки, свободные электроны почти зеркально отражаются от поверхностей. Однако в поликристаллических пленках, обычно используемых в солнечных элементах, по-видимому, преобладает диффузное рассеяние носителей и величина ρ_S определяется с учетом размерных эффектов. Необходимо также отметить, что при наличии на поверхности пленки мономолекулярных слоев другого вещества характер поверхностного рассеяния меняется, однако удельное сопротивление отклоняется при этом на небольшую величину ($\leqslant 20$ %). Составляющие удельного сопротивления ρ_{GB} и ρ_D существенно зависят от микроструктуры (а значит, и от толщины пленки), условий ее осаждения и последующей термообработки. Рис. 3.35, *а* и *б* иллюстрируют влияние температуры осаждения и отжига пленок меди на зависимость удельного сопротивления и его температурного коэффициента, $d(\ln \rho_F)/dT$, от толщины пленок.

Необходимо особо выделить следующие моменты.

1. Рассеяние электронов на структурных дефектах (в основном на одиночных вакансиях и образованных ими кластерах внутри зерен, а также на границах зерен) оказывает наиболее существенное влияние на удельное сопротивление пленок, если их толщина сравнима или превышает среднюю длину l свободного пробега электронов.

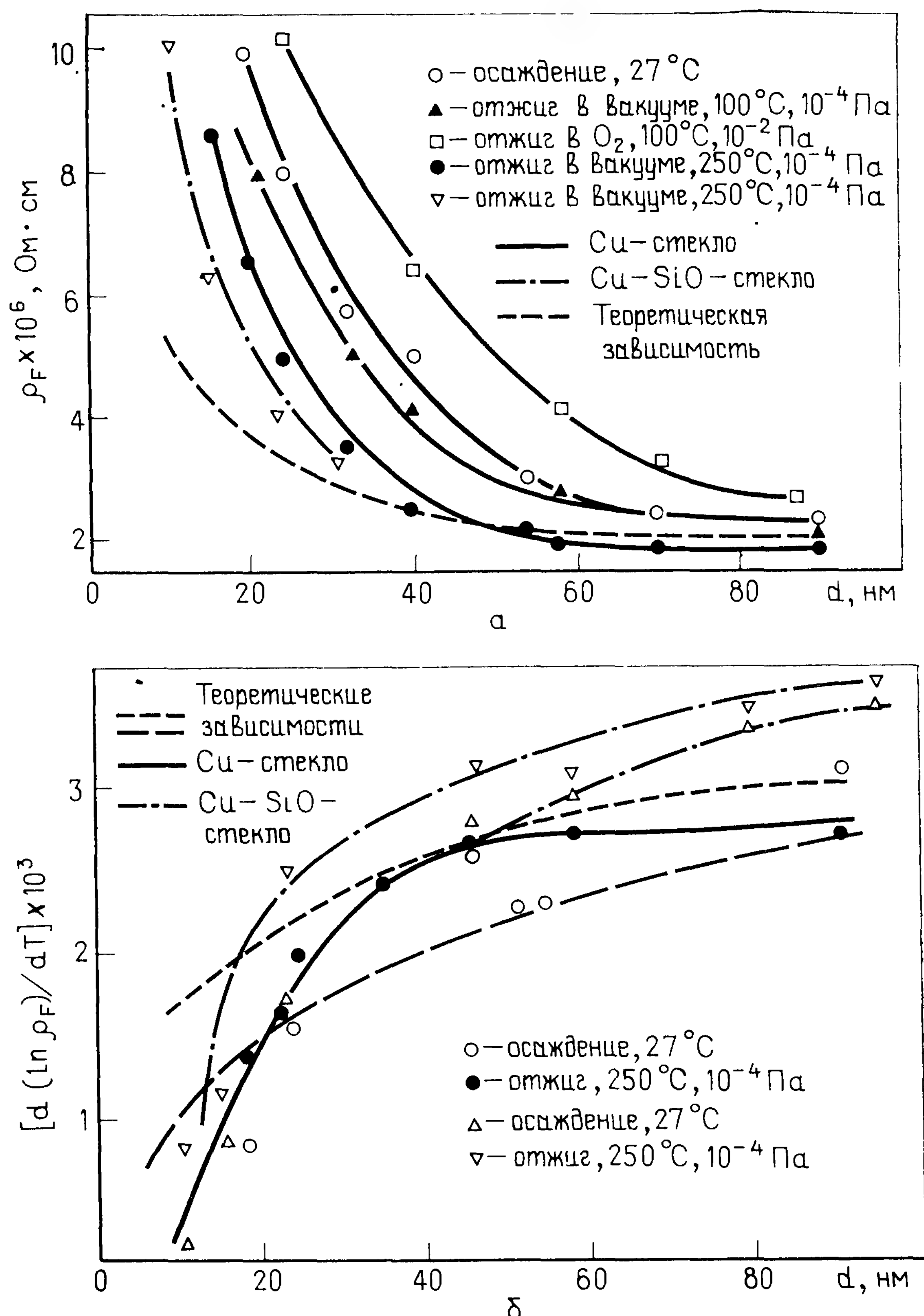


Рис. 3.35. *а*) Зависимости удельного сопротивления пленок меди (нанесенных на чистую поверхность стекла и на стеклянную подложку, покрытую слоем SiO) от их толщины d при различных параметрах процессов осаждения и отжига [259]; *б*) зависимости температурного коэффициента удельного сопротивления $d\ (\ln \rho_F)/dT$ (T, K) пленок меди (нанесенных на чистую поверхность стекла и на стеклянную подложку, покрытую слоем SiO) от их толщины непосредственно после осаждения и после отжига в вакууме [259].

2. В металлах, обладающих низким удельным сопротивлением, форма границ зерен не оказывает значительного воздействия на процесс рассеяния носителей, поскольку границы имеют небольшую толщину по сравнению со средней длиной свободного пробега электронов проводимости. Однако рассеяние, обусловленное влиянием «геометрического» фактора, играет очень важную роль в том случае, когда границы зерен содержат вакансии или имеют искаженный потенциальный рельеф, например вследствие окисления (в пленках легко окисляющихся металлов, таких, как Cr, Ta, Ti, Nb). Пленки с химически активными границами зерен обладают высоким удельным сопротивле-

нием, которое имеет отрицательный температурный коэффициент.

3. Полагают, что при высокой температуре осаждения отжиг вакансий в процессе роста пленки оказывается более эффективным, чем при последующей термообработке. При уменьшении температуры осаждения пленки концентрация всех видов «замороженных» дефектов резко возрастает. Поскольку энергия активации процесса диффузии вакансий в благородных металлах довольно велика (~ 1 эВ), при температурах, близких к комнатной, высокая концентрация «замороженных» вакансий сохраняется, что способствует значительному росту удельного сопротивления пленок. При повышении температуры осаждения (или отжига) миграция и аннигиляция вакансий приводят к уменьшению удельного сопротивления. При высоких температурах происходят переползание и исчезновение дислокаций, сопровождающиеся укрупнением зерен и их рекристаллизацией. Эти процессы оказывают незначительное воздействие на удельное сопротивление и его температурный коэффициент, однако они существенно влияют на другие электрические характеристики, такие, как термо-э.д.с. [259].

4. Поскольку параметры процесса переноса электронов определяются особенностями движения носителей заряда внутри энергетических зон, а появление размерных эффектов лишь частично связано с рассеянием носителей, обусловленным «геометрическим» фактором (т. е. формой границ зерен), зависимость этих параметров от толщины пленки может оказаться более сложной, чем предсказывает теория свободных электронов.

И наконец, область IV соответствует толстым пленкам (толщиной $d \gg l$), для которых наиболее значительными составляющими удельного сопротивления являются ρ_B и ρ_D. Любые изменения параметров этих пленок при вариациях толщины вызваны ее влиянием на микроструктуру пленок и вследствие этого связаны с условиями процесса осаждения. Температурный коэффициент удельного сопротивления пленок в областях III и IV всегда ниже, чем у массивных образцов, так как пленки имеют более высокое удельное сопротивление ρ_F и лишь составляющая ρ_B зависит от температуры. Поскольку температурный коэффициент удельного сопротивления пленок подвержен влиянию коэффициента α_L линейного теплового расширения подложки, его можно существенно изменять путем выбора подложки с определенным значением α_L.

Согласно правилу Матиссона, при введении примесей удельное сопротивление металлических пленок возрастает. При сплавлении металлов (которое может также происходить непреднамеренно вследствие диффузии компонентов на границе раздела) для пленок бинарных сплавов с разупорядоченной структурой справедлива зависимость Мотта — Джонса, имеющая вид

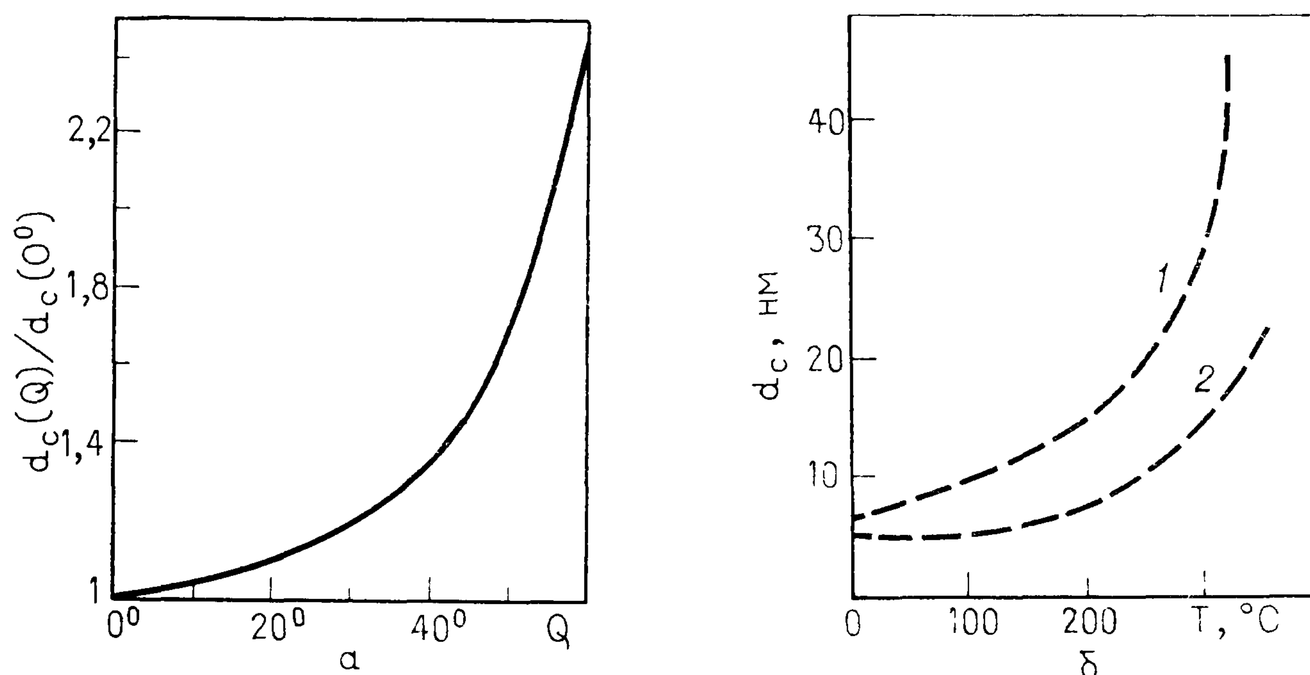


Рис. 3.36. *а*) Зависимость нормированной критической толщины пленок Ag, осаждаемых методом вакуумного испарения на стеклянные подложки при температуре 25 °С со скоростью $\sim$ 0,1 нм/с, от угла падения Q на подложку пучка пара [254]; *б*) зависимости критической толщины пленок от температуры подложки при отсутствии электрического поля (*1*) и при наличии поля напряженностью 100 В/см (*2*).

$Ax(1—x)$, где A — постоянная величина, а x — атомная концентрация одного из компонентов. Если при каком-либо составе сплава образуется ориентированная структура, удельное сопротивление достигает минимального значения.

Рассмотрим теперь факторы, которые влияют на положение границ четырех характерных областей зависимости, приведенной на рис. 3.33. Ширина каждой из этих областей определяется особенностями процессов зародышеобразования и роста конкретной пленки при данных условиях осаждения и, следовательно, не является постоянной даже для пленок одного и того же металла, если они получены в различных условиях. Обычно при пониженной температуре осаждения благодаря меньшей подвижности адсорбированных атомов образуются более крупные зародыши, и поэтому ширина областей I—III уменьшается. Можно ввести полезный параметр, называемый критической толщиной пленки d_c (см. [254]), по достижении которой пленка становится физически сплошной. На рис. 3.36 приведены зависимости d_c от температуры осаждения, угла падения на подложку испаренных атомов и напряженности электрического поля. При изменении условий процесса зародышеобразования возможны вариации критической толщины пленки в широких пределах. Так, например, критическая толщина пленок меди, осаждаемых на стекло при температуре 300 K, уменьшается приблизительно с 12 до 5 нм, если стеклянную подложку предварительно покрыть мономолекулярным слоем SiO_x.

Среди других электрических параметров пленок представляет интерес работа выхода электронов, значения которой были измерены для ряда металлических пленок фотоэмиссионным методом. Как правило, работа выхода для неотожженных пленок

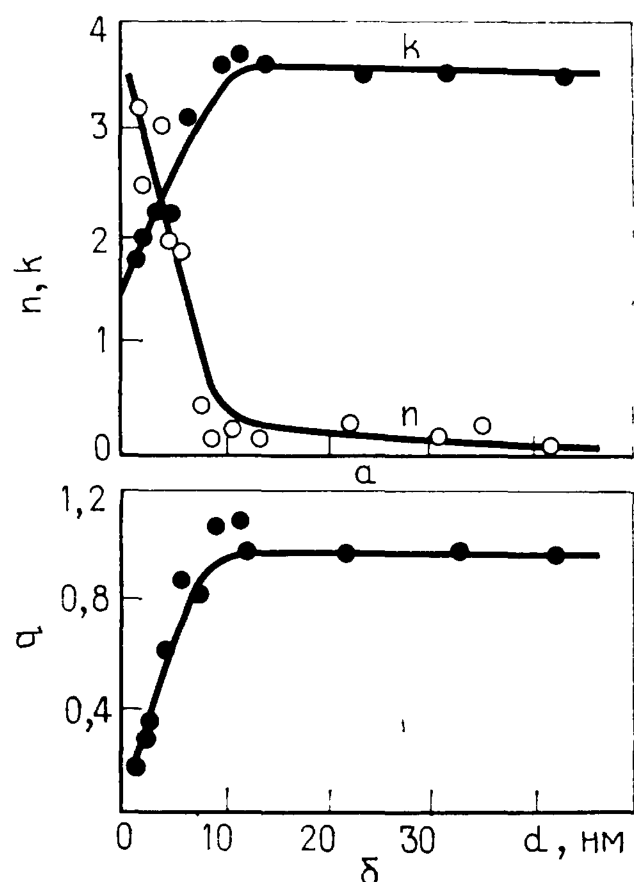


Рис. 3.37. Зависимости оптических постоянных n и k при длине волны 0,59 мкм (*а*) и коэффициента заполнения q (*б*) пленок серебра от их толщины d [254].

ниже, чем для массивных образцов (в случае медных пленок это уменьшение может достигать 0,72 эВ), и ее значение возрастает при устранении структурных дефектов с помощью отжига.

3.4.2 Оптические свойства

Сверхтонкие несплошные металлические пленки по своим свойствам приближаются к диэлектрикам и имеют высокий показатель преломления n и низкий показатель поглощения k. При увеличении толщины пленки значения n понижаются, а значения k возрастают. Зависимости оптических постоянных пленок серебра от их толщины показаны на рис. 3.37. Характерные особенности этих зависимостей можно объяснить в рамках теории Максвелла — Гарнетта или какой-либо другой теории гранулированных пленок. Как видно из рис. 3.37, существует явно выраженная зависимость между оптическими постоянными пленки и долей объема, заполненного веществом пленки (называемой коэффициентом заполнения q). При определенной длине волны, зависящей от размера островков, и при выполнении соотношения $k(\lambda) > n(\lambda)$ в гранулированных пленках наблюдается аномальное поглощение света. Появление пика поглощения и наличие соответствующих этому эффекту максимумов на кривых спектральной зависимости n и k обсуждаются в работе [257]. С физической точки зрения частицы металла, образующие пленки подобного типа, можно рассматривать как систему осцилляторов, в которой при определенной частоте наступает резонанс.

Оптические постоянные и, следовательно, коэффициенты отражения R и пропускания T зависят от микроструктуры пленок. На рис. 3.38 приведены спектральные зависимости R и T пленок золота различной толщины, полученных при одной и той же температуре подложки, и пленок Au одинаковой толщины, которые осаждались на подложки с различной температурой. При понижении температуры осаждения размер зерен уменьшается и возрастает концентрация дефектов. Дополнительный пик поглощения при длине волны 1 мкм связан с рассеянием света на границах мелких зерен.

Значения R и T существенно изменяются при наличии по-

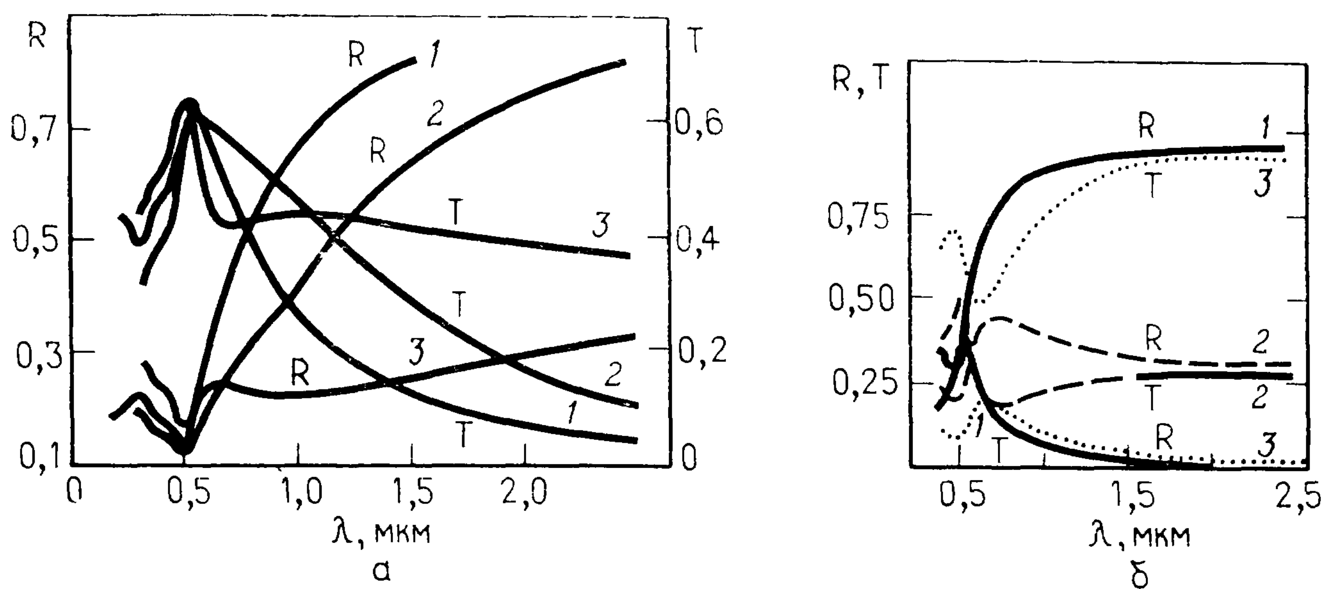


Рис. 3.38. Спектральные зависимости коэффициентов отражения R и пропускания T пленок золота [262]; *а*) пленки толщиной 12 нм имеют разную кристаллическую структуру (1, 2, 3); *б*) толщина пленок: *1* — 27,5 нм, *2* — 15,0 нм, *3* — 5,6 нм.

верхностного рельефа, оптической анизотропии, неоднородностей состава и при нарушении стехиометрии состава пленок. Рассеяние излучения поверхностными неровностями приводит к относительному изменению коэффициента отражения на величину $\Delta R/R \sim (4\pi\sigma/\lambda)^2$ (при малых значениях σ/λ), где σ — среднеквадратичная шероховатость поверхности. У пленок, получаемых вакуумным испарением, легко достижимы значения $\sigma/\lambda \sim 10^{-2}$, поэтому уменьшение коэффициента отражения в данном случае невелико (<1 %). Пленки, состоящие из зерен

Таблица 3.4. Некоторые электрические параметры различных металлических пленок [254, 255]

Металл	Среднеквадратичная шероховатость, нм	Работа выхода, эВ	Удельное сопротивление при 20 °С, мкОм·см	Температурный коэффициент удельного сопротивления при 20 °С, K^{-1}
Al	16,9 (273 K)	4,28	2,65	0,00429
Ag	57,0 (300 K)	4,26	1,59	0,0041
Au	40,0 (293 K)	5,1	2,44	0,0034
Cu	45,0 (293 K)	4,65	1,67	0,0068
Ni	20,2	5,15	6,8	0,0069
Fe	—	4,5	9,7	0,0065
W	—	4,55	5,6	0,0045
Mo	—	4,6	5,7	0,004
Ta	—	4,25	2,5	0,001
Ti	—	4,33	—	—
Cr	—	4,5	—	0,0025
Pt	—	5,65	—	—
Pd	—	5,12	—	—
Pb	—	4,25	—	—
Mg	—	3,62	—	—
Cd	—	3,94	—	—

Таблица 3.5.*А*. Коэффициенты отражения и пропускания металлических пленок разной толщины, применяемых в солнечных элементах, при нескольких значениях длины волны [263, 264]

Металл	*d*, нм	*R*	*T*	*R*	*T*	*R*	*T*
		λ = 0,4 мкм		λ = 0,546 мкм		λ = 0,650 мкм	
Al на стекле	4,0	0,125	0,65	0,33	0,51	0,38	0,42
	8,0	0,52	0,36	0,60	0,24	0,63	0,18
	12,0	0,70	0,19	0,74	0,12	0,75	0,09
	16,0	0,79	0,11	0,81	0,07	0,82	0,05
	20,0	0,84	0,05	0,85	0,03	0,85	0,02
	24,0	0,88	0,03	0,88	0,02	0,87	0,01
	28,0	0,90	0,019	0,89	0,01	0,88	0,008
	32,0	0,91	0,011	0,90	0,005	0,89	0,004
	36,0	0,91	0,006	0,90	0,004	0,90	0,003
	40,0	0,92	0,004	0,91	0,002	0,90	0,002
	50,0	0,92	<0,001	0,91	<0,001	0,90	<0,001
		λ = 0,545 мкм					
Cu	20,0	0,133	0,605				
	40,0	0,264	0,374				
	50,0	0,340	0,291				
	60,0	0,395	0,227				
	70,0	0,437	0,186				
	80,0	0,465	0,136				
	100,0	0,513	0,073				
		λ = 0,545 мкм					
Cr	20,0	0,209	0,445				
	40,0	0,369	0,244				
	50,0	0,421	0,200				
	60,0	0,475	0,160				
	70,0	0,509	0,132				
	80,0	0,544	0,097				
	100,0	0,614	0,053				

столбчатой формы (образующихся при наклонном падении потока испаряемого вещества), обладают анизотропными свойствами. В них наблюдается сильное поглощение света, зависящее от направления распространения лучей, а положение плоскости поляризации определяется направлением главной оси зерен. Неоднородность и нестехиометричность состава пленок оказывают существенное влияние на оптические свойства пленок сплавов и полупроводников.

В табл. 3.4 и 3.5 суммированы некоторые полезные данные об электрических и оптических свойствах металлических пленок, применяемых в солнечных элементах. Эти пленки, как пра-

Таблица 3.5.*Б*. Оптические характеристики толстых пленок некоторых металлов [265—268]

Металл	λ, мкм	*n*	*k*	*R*	λ, мкм	*n*	*k*	*R*
Al	0,30	0,25	3,33	0,921	0,578	0,93	6,33	0,915
	0,32	0,28	3,56	0,922	0,650	1,30	7,11	0,907
	0,34	0,31	3,80	0,923	0,700	1,55	7,00	0,888
	0,36	0,34	4,01	0,924	0,750	1,80	7,12	0,877
	0,38	0,37	4,25	0,926	0,800	1,99	7,05	0,864
	0,40	0,40	4,45	0,926	0,85	2,08	7,15	0,863
	0,463	0,47	4,84	0,927	0,900	1,96	7,70	0,885
	0,450	0,51	5,00	0,925	0,950	1,75	8,50	0,912
	0,492	0,64	5,50	0,922	2,00	2,30	16,50	0,968
	0,546	0,82	5,99	0,916	—	—	—	—
Ag	0,301	1,34	0,964	0,163	0,549	0,06	3,586	0,982
	0,311	1,13	0,616	0,806	0,582	0,05	3,850	0,987
	0,320	0,81	0,392	0,553	0,617	0,06	4,152	0,986
	0,331	0,17	0,829	0,669	0,660	0,05	4,483	0,990
	0,342	0,14	1,142	0,784	0,705	0,04	4,838	0,993
	0,354	0,10	1,419	0,875	0,756	0,03	5,242	0,995
	0,368	0,07	1,657	0,928	0,821	0,04	5,727	0,995
	0,381	0,05	1,864	0,956	0,892	0,04	6,312	0,996
	0,397	0,05	2,07	0,962	0,984	0,04	6,992	0,996
	0,413	0,05	2,275	0,968	1,088	0,04	7,795	0,997
	0,430	0,04	2,462	0,977	1,216	0,09	8,828	0,995
	0,451	0,04	2,657	0,980	1,394	0,13	10,100	0,994
	0,471	0,05	2,869	0,978	1,611	0,15	11,850	0,995
	0,496	0,05	3,093	0,981	1,938	0,24	14,08	0,995
	0,521	0,05	3,324	0,983	—	—	—	—
Au	0,301	1,53	1,889	0,386	0,549	0,48	2,455	0,786
	0,311	1,53	1,893	0,387	0,582	0,29	2,863	0,882
	0,320	1,54	1,898	0,387	0,617	0,21	3,272	0,930
	0,331	1,48	1,883	0,389	0,660	0,14	3,697	0,962
	0,342	1,48	1,871	0,386	0,705	0,13	4,103	0,971
	0,354	1,50	1,866	0,383	0,756	0,14	4,542	0,974
	0,368	1,48	1,895	0,392	0,821	0,16	5,083	0,976
	0,381	1,46	1,933	0,403	0,892	0,17	5,663	0,979
	0,397	1,47	1,952	0,406	0,984	0,22	6,350	0,978
	0,413	1,46	1,958	0,409	1,088	0,27	7,15	0,979
	0,430	1,45	1,948	0,407	1,216	0,35	8,145	0,979
	0,451	1,38	1,914	0,408	1,394	0,43	9,519	0,981
	0,471	1,31	1,849	0,401	1,611	0,56	11,21	0,982
	0,496	1,04	1,833	0,446	1,938	0,92	13,78	0,980
	0,521	0,62	2,081	0,643	—	—	—	—

Продолжение

Металл	λ, мкм	n	k	R	λ, мкм	n	k	R
Cu	0,284	1,45	1,638	0,330	0,521	1,18	2,608	0,591
	0,292	1,42	1,633	0,333	0,549	1,02	2,577	0,619
	0,301	1,40	1,679	0,347	0,582	0,70	2,704	0,725
	0,311	1,38	1,729	0,362	0,617	0,30	3,205	0,899
	0,320	1,38	1,783	0,375	0,660	0,22	3,747	0,943
	0,331	1,34	1,821	0,390	0,705	0,21	4,205	0,956
	0,342	1,36	1,864	0,398	0,756	0,24	4,665	0,958
	0,354	1,37	1,916	0,409	0,821	0,26	5,180	0,963
	0,368	1,36	1,975	0,425	0,892	0,30	5,768	0,965
	0,381	1,38	2,045	0,464	0,984	0,32	6,451	0,970
	0,397	1,32	2,116	0,464	1,088	0,36	7,217	0,973
	0,413	1,28	2,207	0,491	1,216	0,48	8,245	0,972
	0,430	1,25	2,305	0,518	1,394	0,60	9,439	0,973
	0,451	1,24	2,397	0,539	1,611	0,76	11,12	0,976
	0,471	1,25	2,483	0,554	1,938	1,09	13,43	0,976
	0,496	1,22	2,504	0,575	—	—	—	—
Cr	0,301	1,53	2,34	0,486	0,549	3,18	3,33	0,554
	0,311	1,58	2,40	0,490	0,582	3,22	3,30	0,551
	0,320	1,65	2,47	0,497	0,617	3,17	3,30	0,551
	0,331	1,60	2,58	0,504	0,660	3,09	3,34	0,556
	0,342	1,76	2,58	0,506	0,705	3,05	3,39	0,562
	0,354	1,64	2,64	0,510	0,756	3,08	3,42	0,565
	0,368	1,87	2,69	0,516	0,821	3,20	3,48	0,569
	0,381	1,92	2,74	0,521	0,892	3,30	3,52	0,572
	0,397	2,0	2,83	0,529	0,984	3,41	3,57	0,576
	0,413	2,08	2,93	0,539	1,088	3,58	3,58	0,576
	0,430	2,19	3,04	0,548	1,216	3,67	3,60	0,577
	0,451	2,33	3,14	0,555	1,394	3,69	3,84	0,598
	0,471	2,51	3,24	0,559	1,611	3,66	4,31	0,636
	0,496	2,75	3,30	0,559	1,938	3,71	5,04	0,688
	0,521	2,94	3,39	0,558	—	—	—	—
Ni	0,301	2,02	2,18	0,417	0,549	1,92	3,61	0,643
	0,311	2,01	2,18	0,417	0,582	1,96	3,80	0,662
	0,320	1,93	2,19	0,423	0,617	1,99	4,02	0,682
	0,331	1,84	2,22	0,433	0,660	1,99	4,26	0,706
	0,342	1,78	2,26	0,445	0,705	2,06	4,50	0,721
	0,354	1,74	2,32	0,460	0,756	2,13	4,73	0,735
	0,368	1,70	2,40	0,478	0,821	2,26	4,97	0,744
	0,381	1,72	2,48	0,492	0,892	2,40	5,23	0,753
	0,397	1,72	2,57	0,508	0,984	2,48	5,55	0,768
	0,413	1,70	2,69	0,531	1,068	2,65	5,93	0,781
	0,430	1,71	2,82	0,552	1,216	2,79	6,43	0,799
	0,451	1,73	2,95	0,571	1,394	2,96	7,08	0,820
	0,471	1,78	3,00	0,587	1,611	3,14	7,96	0,843
	0,496	1,82	3,25	0,606	1,938	3,47	9,09	0,864
	0,521	1,85	3,42	0,626	—	—	—	—

Продолжение

Металл	λ, мкм	n	k	R	λ, мкм	n	k	R
Pt	0,256	1,169	1,929	0,445	0,999	3,419	6,299	0,769
	0,444	1,939	3,159	0,583	1,969	5,919	9,799	0,835
	0,588	2,629	3,539	0,590	3,289	7,499	12,199	0,864
	0,667	2,909	3,659	0,594	4,649	10,899	15,499	0,885
Pd	0,292	1,179	2,229	0,514	0,704	1,859	4,649	0,750
	0,310	1,209	2,349	0,534	0,756	1,949	4,889	0,760
	0,354	1,229	2,649	0,589	0,821	2,059	5,189	0,773
	0,381	1,259	2,829	0,615	0,892	2,229	5,499	0,780
	0,431	1,329	3,029	0,635	0,984	2,339	5,889	0,795
	0,450	1,409	3,259	0,656	1,087	2,519	6,329	0,807
	0,496	1,519	3,539	0,678	1,215	2,659	6,899	0,825
	0,548	1,639	3,839	0,697	1,393	2,799	7,649	0,846
	0,616	1,749	4,209	0,723	1,610	3,009	8,589	0,866
	0,659	1,799	4,419	0,737	1,937	3,339	9,889	0,885

вило, имеют поликристаллическую структуру с размером зерен, изменяющимся при типичных условиях осаждения примерно от 10 нм (в материалах с высокой температурой плавления) до 500 нм (в благородных металлах и материалах с более низкой температурой плавления). Влияние размера зерен сказывается не только на электрических и оптических свойствах пленок, но в значительной мере и на взаимной диффузии атомов соседних слоев, поскольку в области границ зерен диффузионные процессы протекают наиболее интенсивно.

3.5 Диэлектрические пленки

При изготовлении солнечных элементов диэлектрические пленки применяются для создания электроизоляционных и промежуточных слоев между металлами и полупроводниками; кроме того, они используются в качестве пассивирующих и просветляющих покрытий. В следующих разделах кратко рассмотрены свойства нескольких видов диэлектрических пленок, влияющие на характеристики элементов, а в табл. 3.6 приведены некоторые электрические и оптические параметры этих пленок. Более детально эти вопросы рассмотрены в литературе [254, 255].

3.5.1 Электронные свойства

Исходя из общих соображений, многие считают, что можно получить совершенные по структуре диэлектрические пленки, близкие по толщине к мономолекулярным слоям и сохраняю-

Таблица 3.6. Электрические и оптические параметры диэлектрических пленок, применяемых в тонкопленочных солнечных элементах

Материал	Показатель преломления[1]	Ширина запрещенной зоны, эВ	Диэлектрическая проницаемость	Энергия сродства к электрону, эВ
SiO_2	1,44 (1,6)	~12	4	1,00
SiO	1,7 (6,0)	—	6	—
Si_3N_4	2,05	4 (кристаллический)	9	—
		5 (аморфный)	—	—
Ta_2O_5	2,2 (0,59)	4,3	25	4,4
TiO_2	2,2 . . . 2,7 (0,55)	3	30 . . . 40	4,3
ZnS	2,2 (2,0)	3,7	10	3,9
MgF_2	1,37 (0,59)	—	5,5	—
Nb_2O_5	—	3,3	39	4,56
Cu_2O	—	2,0	12	—
Sb_2O_3	—	4,20	—	4,22
Cr_2O_3	—	1,4	12	4,98
MgO	1,77 (0,36)	7,3	9,65	1,72

[1] В скобках указаны значения длины волны в микрометрах.

щие диэлектрические и оптические свойства соответствующих массивных материалов. В пользу этого вывода говорят результаты некоторых единичных измерений характеристик пленок стеарата кадмия толщиной 2,46 нм, нанесенных на сколы монокристаллов $Bi_8Te_7S_5$. Сверхтонкие диэлектрические пленки, осаждаемые из паровой фазы, приобретают сплошность только при определенной толщине, зависящей от условий образования и роста зародышей, которая в случае создания аморфных пленок может составлять всего несколько десятых долей нанометра. Диэлектрические и оптические свойства несплошных гранулированных пленок зависят от коэффициента заполнения пленки веществом и от характеристик этого вещества в массивных образцах.

Полагают, что средняя длина свободного пробега носителей заряда и свойства поверхностных состояний не влияют на диэлектрические параметры пленок. Установлено, что по электрической прочности тонкие пленки оксидов не уступают массивным образцам. Если реализуется лавинный механизм пробоя, то можно ожидать, что напряженность поля, вызывающего пробой, будет увеличиваться при уменьшении толщины пленки, когда толщина пленки не превосходит средней длины свободного пробега электронов, образующих ток пробоя. Для большинства материалов этот эффект наблюдается при толщине пленки менее 2 нм. Однако в некоторых пленочных материалах зависимость электрической прочности от толщины пленки обнаружи-

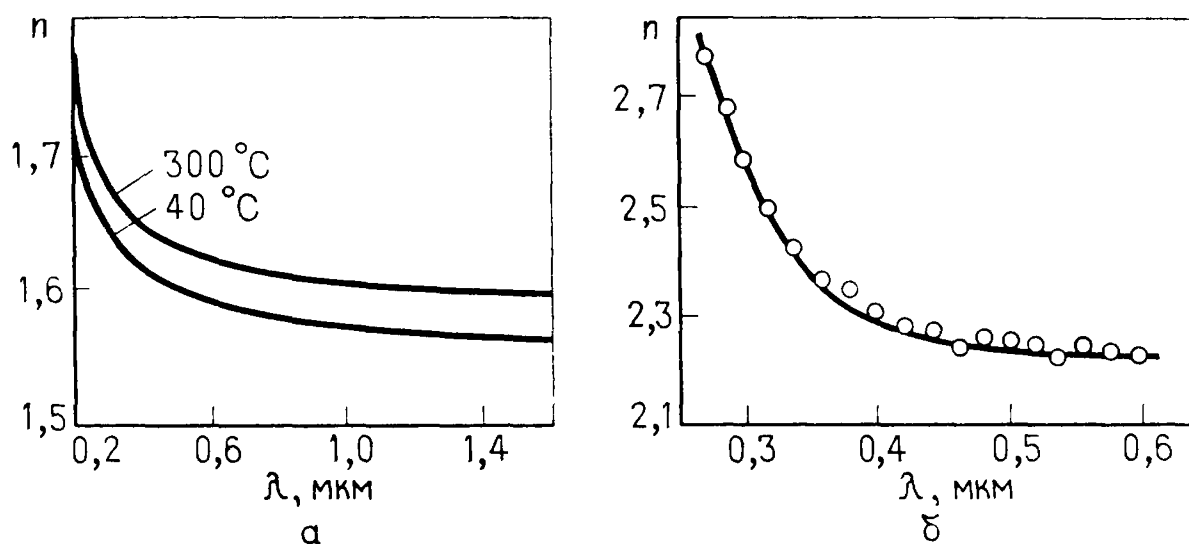


Рис. 3.39. Спектральные зависимости показателей преломления пленок Al_2O_3, осажденных методом вакуумного испарения на подложки с температурой 40 и 300 °С (*а*), и анодной пленки Ta_2O_5 (*б*) [254].

вается при значительно бóльших толщинах, что, по-видимому, связано с особенностями их микроструктуры.

Толстые физически сплошные пленки как с монокристаллической, так и аморфной структурой (оксидные пленки в своем большинстве являются именно аморфными) и массивные образцы соответствующих материалов имеют примерно одинаковые диэлектрические свойства. Характерные особенности пленок, такие, как наличие сквозных пор, неоднородность толщины, нестехиометричность и неоднородность состава, анизотропия свойств, а также существование ловушечных уровней, связанных со структурными дефектами, влияют на их диэлектрические свойства и процесс переноса электронов. Все указанные отклонения параметров пленок от идеальных, свойственные многокомпонентным диэлектрическим пленкам, определяются условиями их осаждения. В частности, при получении пленок SiO_x вакуумным испарением параметр x может изменяться от 1 до 2 [260]. Пленки SiO_x, осаждаемые из паровой фазы как физическими, так и химическими методами, всегда неоднородны по составу, а в некоторых случаях они содержат смесь Si с SiO_x. Анализ состава пленок, осуществляемый различными методами, показывает, что слой нестехиометрического состава, образующийся на границе раздела выращиваемой пленки SiO_2 и подложки из Si, имеет толщину от нескольких мономолекулярных слоев до 1,2...1,3 нм. Диэлектрическая проницаемость и оптические постоянные неоднородных по составу пленок существенно отличаются от соответствующих параметров массивных образцов и зависят от температуры и метода осаждения. Подтверждением этому служат приведенные на рис. 3.39 спектральные зависимости показателя преломления пленок Al_2O_3, полученных вакуумным испарением, и анодной пленки Ta_2O_5.

Под влиянием структурных несовершенств и механических напряжений диэлектрические потери в пленках увеличиваются по сравнению с потерями в массивных образцах. Вследствие этого пленки имеют более высокий температурный коэффици-

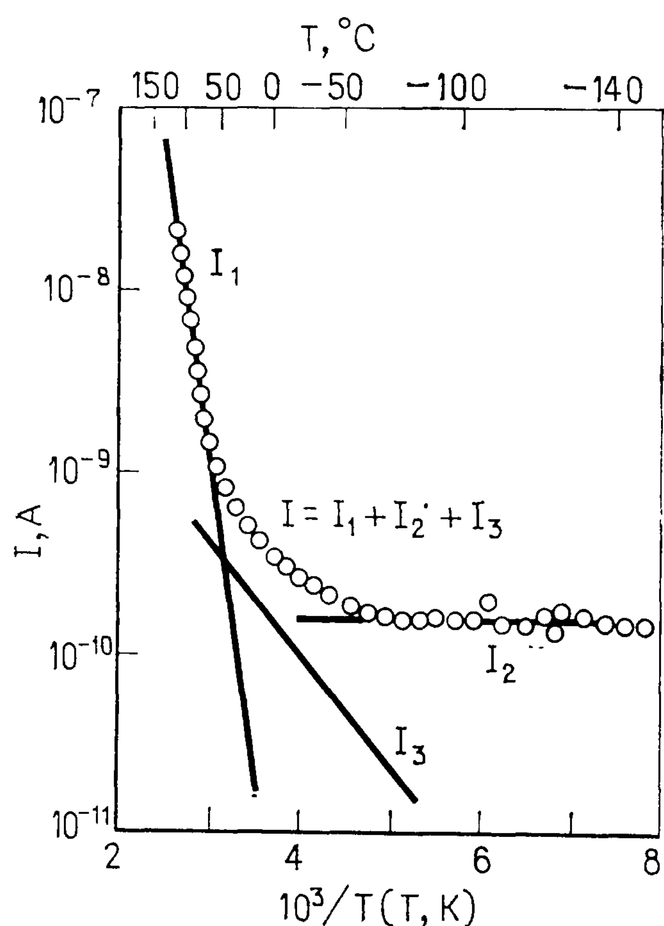


Рис. 3.40. Температурная зависимость тока, проходящего через диод со структурой Au—Si_3N_4—Si при напряженности электрического поля $5{,}3 \cdot 10^6$ В/см [261]. I_1—ток, обусловленный эмиссией Пула—Френкеля, I_2 — туннельный ток, I_3 — омический ток.

ент диэлектрической проницаемости, $\alpha_\varepsilon = (d\ln\varepsilon/dT)$, который с помощью приближенного уравнения Гейвера может быть представлен в виде

$$\alpha_\varepsilon = A \operatorname{tg}\delta - \alpha_L (1+\varepsilon).$$

Здесь A — постоянная величина, $\operatorname{tg}\delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь и α_L — коэффициент линейного теплового расширения.

Наличие сквозных пор и ловушечных уровней, а также неоднородность состава оказывают сильное воздействие на процесс переноса электронов в тонких диэлектрических пленках. Несмотря на активные исследования в данной области [254, 255], вопрос о преобладающем механизме переноса электронов в этих пленках до сих пор остается нерешенным. Высказаны предположения о существовании различных механизмов переноса, причем отдельные из них (или их сочетания) наблюдались разными авторами в пленках неодинакового состава. Рис. 3.40 иллюстрирует наличие нескольких механизмов переноса электронов в пленках Si_3N_4.

Основные результаты многочисленных исследований диэлектрических пленок толщиной менее 10 нм в электрическом поле, создаваемом между металлическими электродами, охватывающими пленку, могут быть представлены в виде следующих выводов.

1. Тип преобладающего механизма проводимости зависит от напряженности поля и температуры. В сверхтонких пленках (толщиной $\leqslant$3 нм), как правило, наиболее важную роль играет процесс туннелирования носителей.

2. Количественное сопоставление экспериментальных данных с теоретическими результатами возможно только при подборе соответствующих значений высоты потенциального барьера или толщины пленки (или обоих параметров одновременно). К отличительным характеристикам каждой конкретной пленки относятся: высота и форма барьера, энергия сродства к электрону, степень неоднородности пленки по толщине, плотность сквозных пор, диэлектрическая проницаемость, возможность диффузии на границе раздела пленки с подложкой, а также параметры поверхностных и примесных уровней.

Образование в пленках сквозных пор является следствием статистического, вероятностного характера процесса осаждения из паровой фазы и наличия частиц пыли в атмосфере, окружающей растущую пленку. Плотность пор размером менее 1 мкм можно уменьшить до значения $\sim 10^3$ см$^{-2}$, что не обязательно приведет к существенному изменению туннельного тока.

В неоднородных по толщине пленках возможны значительные пространственные вариации туннельного тока, который связан с толщиной пленки экспоненциальной зависимостью. При осаждении аморфных пленок разброс их толщины по площади (или шероховатость) определяемый законом Пуассона, пропорционален $\sqrt{d}$ (d — толщина пленки). Разброс значений толщины пленки, состоящей из крупных ориентированных зерен, вероятно, будет намного более существенным.

Множество структурных дефектов, содержащихся в микрополикристаллических и аморфных диэлектрических пленках, а также нестехиометричность и неоднородность их состава обусловливают высокую концентрацию ловушек, распределенных в запрещенной зоне (которая у материалов такого типа имеет большую ширину). Количество исследований, посвященных изучению этих явлений, невелико, однако значения концентрации ловушек от 10^{16} до 10^{20} см$^{-3}$ можно считать установленными достаточно надежно, а их учет позволяет объяснить резкое уменьшение плотности туннельного тока.

Поверхностные состояния способствуют накоплению заряда и играют роль рекомбинационных центров; кроме того, при их участии происходит туннелирование носителей. Наконец, следует отметить, что при рассмотрении процесса переноса горячих электронов в тонком диэлектрическом слое необходимо учитывать потери энергии, связанные с генерацией оптических фононов (см. [254]). Вследствие этого эффекта значительно усиливается электрон-электронное рассеяние.

3.5.2 Оптические свойства

Как диэлектрические свойства, так и оптические постоянные диэлектрических пленок зависят от особенностей их микроструктуры (см. рис. 3.39). Поскольку микрополикристаллические пленки и соответствующие массивные образцы имеют одинаковый ближний порядок структуры, они не отличаются и по ширине запрещенной зоны. Однако из-за наличия в пленках структурных дефектов и механических напряжений края их энергетических зон могут быть размыты.

Глава 4
СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА МЕДИ

4.1 Введение

Сульфид меди Cu_2S обладает чрезвычайно благоприятными свойствами, позволяющими использовать его в фотоэлектрических преобразователях энергии, причем наиболее удачными являются его сочетания с CdS и ZnCdS. Природные запасы химических элементов, входящих в состав Cu_2S и CdS, довольно велики, поэтому неудивительно, что среди различных типов тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей наиболее широко исследованы солнечные элементы с гетеропереходом Cu_2S — CdS [1—5]. Результатом проведенных разработок явилось создание тонкопленочных солнечных элементов со структурой Cu_2S — CdS, имеющих КПД 9,15 % [6], и элементов на основе Cu_2S — ZnCdS с КПД 10,2 % [7]. Теоретический анализ показал, что для тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей типа Cu_2S — CdS и Cu_2S — ZnCdS реально достижимы значения КПД 11 % и 14...15 % соответственно [8, 9].

Первые сообщения о солнечных элементах на основе Cu_2S — CdS появились более четверти века назад. В 1954 г. Рейнольдс и др. [10] после проведения термообработки медных контактов к CdS впервые обнаружили в данной структуре фотоэффект при энергиях фотонов, меньших ширины запрещенной зоны CdS. На начальном этапе изучение солнечных элементов на основе Cu_2S — CdS осуществлялось исследовательскими группами фирм Harshaw, Clevite, ARL, RCA и Станфордского университета (США), а также фирм SAT (Франция), AEG — Telefunken (ФРГ) и IRD (Великобритания). На этом этапе был разработан ряд методов изготовления тонкопленочных солнечных элементов, а уровень технологии, достигнутый к концу 60-х — началу 70-х годов, обеспечил получение элементов малой площади с КПД $\sim$7 % при низкой воспроизводимости их характеристик. Типичные значения КПД крупных солнечных элементов составляли 3...4 %. В ходе исследований возникло не-

сколько проблем, связанных с процессом изготовления и эксплуатацией солнечных элементов, которые в то время решить не удавалось. К их числу относились необратимое ухудшение выходных параметров элементов, низкое напряжение холостого хода, невоспроизводимость состава слоя Cu_2S и отсутствие надежной герметизации. Разработки проводились в основном на эмпирической основе при недостаточно глубоком понимании процессов, происходящих в солнечных элементах. Таким образом, данный этап характеризуется невысоким уровнем как теоретических исследований, так и практических результатов.

В 70-е годы работы по созданию тонкопленочных элементов со структурой Cu_2S — CdS выполнялись главным образом в университете шт. Делавэр, Штуттгартском и Станфордском университетах, в лабораториях Photon Power (США), CNRS (Франция) и лаборатории тонких пленок Индийского технологического института (г. Дели). Новый этап исследований отмечен созданием высокоэффективных солнечных элементов, изготовлением модулей и панелей элементов, разработкой метода осаждения пленок посредством пульверизации раствора с последующим пиролизом, значительным повышением стабильности элементов и достижением воспроизводимости их характеристик. В результате проведенных исследований и разработок были модифицированы и усовершенствованы ранее применявшиеся методы изготовления, а также повышено качество используемых материалов. Эмпирические поиски путей усовершенствования технологических процессов уступили место более целенаправленным и согласованным действиям, основанным на большом количестве теоретических исследований элементов, включающих анализ причин их выхода из строя, а также выявление и устранение источников потерь излучения и носителей заряда. Установлено, что генерация фототока происходит в основном в слое Cu_2S, и после признания важной роли этого слоя солнечные элементы такого типа, известные под названием элементов на основе CdS, было предложено переименовать в элементы на основе Cu_2S. Для объяснения особенностей характеристик солнечных элементов разработано несколько теоретических моделей, базирующихся на данных о физических, электронных и оптоэлектронных свойствах элементов.

Солнечные элементы с гетеропереходом Cu_2S — CdS привлекают внимание благодаря реальной возможности их широкого применения в качестве наземных фотоэлектрических преобразователей энергии; кроме того, изучение свойств гетероперехода представляет значительный научный интерес. В структуре Cu_2S — CdS наблюдается ряд эффектов и явлений, которые характерны для неидеальных гетеропереходов и вызваны несоответствием параметров кристаллических решеток и энергий сродства к электрону указанных материалов, наличием глубоких ло-

вушечных уровней, а также существованием зависимости напряженности электрического поля в переходе от напряжения смещения и длины волны падающего света. Поэтому солнечные элементы со структурой Cu_2S — CdS можно рассматривать как удобный объект для исследования явлений, происходящих в гетеропереходах. Действительно, основная часть современных научных представлений о тонкопленочных фотоэлектрических приборах с гетеропереходом основана на тех знаниях, которые накоплены при изучении элементов со структурой Cu_2S — CdS. Еще одна особенность этих солнечных элементов состоит в том, что они являются, по-видимому, единственным типом фотоэлектрических преобразователей, которые в тонкопленочном исполнении обладают более высоким КПД (9...10 %), чем аналогичные монокристаллические элементы (7...8 %) [9].

Результаты исследований солнечных элементов со структурой Cu_2S — CdS, проводившихся в течение многих лет, отражены в большом количестве публикаций и недавно представлены рядом авторов в виде обзоров [2—4]. Для ознакомления с наиболее ранними разработками в этой области можно рекомендовать обзор Стэнли [2], в который включены все литературные данные, опубликованные до 1975 г. Однако значительная часть информации, относящейся к этому периоду, устарела, и ее необходимо дополнить новыми сведениями, полученными в ходе активных исследований на протяжении последних нескольких лет. В этой главе будут обсуждаться только наиболее современные данные о состоянии разработок тонкопленочных солнечных элементов со структурой Cu_2S — CdS.

4.2 Методы изготовления

Тонкопленочные солнечные элементы на основе Cu_2S — CdS и Cu_2S — $Zn_xCd_{1-x}S$ в настоящее время изготовляют различными методами, в том числе испарением в сочетании с окунанием [6, 8, 11—13], испарением в сочетании с реакцией замещения в твердой фазе [14—22], исключительно испарением [23], пульверизацией с последующим пиролизом в сочетании с окунанием [19, 24—29], только пульверизацией с последующим пиролизом [30], ионным распылением в сочетании с реакцией замещения (при проведении мокрого или сухого химического процесса) [31—34], последовательным осаждением слоев с помощью ионного распыления [31, 33], посредством трафаретной печати в сочетании с химическим осаждением из раствора [35], с помощью электрофореза в сочетании либо с реакцией замещения (при проведении мокрого или сухого процесса), либо с вакуумным испарением [36]. В лаборатории авторов для создания солнеч-

ных элементов такого типа в поверхностном слое пленки CdS, нанесенной методом испарения или пульверизации с последующим пиролизом, осуществляют электрохимическую реакцию замещения. Наиболее совершенные тонкопленочные солнечные элементы со структурой Cu_2S — $Zn_xCd_{1-x}S$ получают методом испарения в сочетании с окунанием или реакцией замещения в твердой фазе, а также посредством ионного распыления с последующим окунанием. Методы изготовления элементов рассмотрены более подробно в разд. 4.2.2. и 4.2.3.

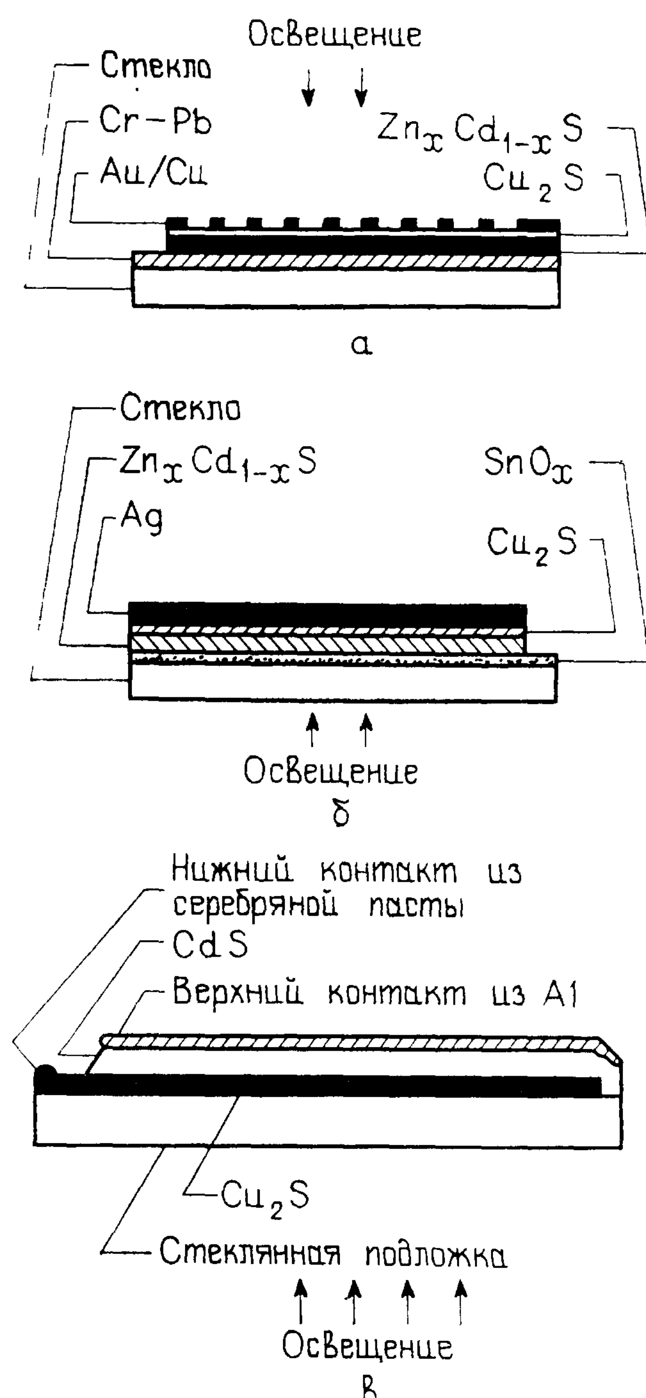


Рис. 4.1. Схемы конструкций тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S — CdS: *а* — фронтально-барьерная, *б* — тыльно-барьерная, *в*—с обратным расположением слоев.

4.2.1 Конструкции элементов

Существуют две основные конструкции тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S — CdS: фронтально-барьерная и тыльно-барьерная. При работе фронтально-барьерных элементов падающий свет первоначально поступает в поглощающий слой Cu_2S, тогда как тыльно-барьерные элементы освещаются со стороны слоя оптического окна (CdS или $Zn_xCd_{1-x}S$). Если тыльный контакт обладает высокой отражательной способностью, то свет, претерпевая многократное отражение, может несколько раз проходить через элемент. К названию, характеризующему конструкцию элемента, добавляются в этом случае слова «с отражающим контактом», например «солнечные элементы фронтально-барьерной конструкции с отражающим контактом». Высокоэффективные солнечные элементы как фронтально-, так и тыльно-барьерной конструкции обычно имеют отражающую тыльную поверхность, причем ее коэффициент отражения и толщина слоя Cu_2S, а также любые параметры технологического процесса, влияющие на эти две величины, в значительной мере определяют выходные характеристики элементов [8].

Схема типичного фронтально-барьерного солнечного элемента с отражающим контактом на основе Cu_2S — CdS приведена на рис. 4.1, *а*, а поперечное сечение тыльно-барьерного элемента

с отражающим контактом изображено на рис. 4.1, *б*. При изготовлении фронтально-барьерных тонкопленочных элементов со структурой Cu_2S — CdS слой CdS, как правило, наносят вакуумным испарением; тыльно-барьерные элементы создают методом пульверизации с последующим пиролизом. Однако вакуумное испарение применяют и для изготовления тыльно-барьерных элементов [18, 37]. С помощью ионного распыления или при использовании только вакуумного испарения обычно получают фронтально-барьерные элементы. Преимущество тыльно-барьерных солнечных элементов перед фронтально-барьерными состоит в том, что их тыльный металлический контакт служит одновременно и защитным покрытием, благодаря чему не требуется сложной системы герметизации. Дас и др. [15] разработали фронтально-барьерные элементы новой конструкции, в которой предусмотрена защита слоя Cu_2S от воздействия внешней среды. Структура такого элемента показана на рис. 4.1, *в*. При его изготовлении на поверхность слоя Cu_2S, осажденного на стеклянную подложку (с предварительно созданной контактной сеткой), наносят слои CdS и металла, обеспечивающие герметичность конструкции.

В тонкопленочных солнечных элементах на основе Cu_2S успешно применяются различные виды подложек. Фронтально-барьерные элементы создают на подложках из каптона[1], покрытых слоем Zn [38], из меди со слоем Zn, получаемым электролитическим методом [6—8, 13], из кварца со слоем Cd_2SnO_4 [37], из стекла с предварительно нанесенными слоями Cr — Ag [11, 12], Cr — Pb [19], Cr — Au [31], Ag [32] и Nb [33, 34], из полиамидных пленок с электролитически осажденными Fe и Au [36], а также на подложках из железа [36]. При изготовлении тыльно-барьерных элементов используют стеклянные подложки со слоями из SnO_x [22, 36], SnO_x, легированного сурьмой [18, 19], SnO_2 — Sb_2O_3 [32], ZnO [39] и ITO [39, 41], кроме того, применяют кварцевые подложки с покрытием из Cd_2SnO_4 [37]. Наиболее высокие характеристики имеют фронтально-барьерные солнечные элементы с отражающим контактом, создаваемые на медных подложках с покрытием из цинка [6—8].

4.2.2 Элементы, получаемые вакуумным испарением

Процесс изготовления высокоэффективных солнечных элементов [8], у которых слой CdS получают с помощью вакуумного испарения, а слой Cu_2S — посредством окунания, состоит из следующих технологических операций. На поверхность гибкой подложки из медной фольги толщиной около 35 мкм мето-

[1] Каптон — фирменное название выпускаемых в США полиимидных пленок, обладающих высокой термостойкостью, большой механической прочностью и хорошими электроизоляционными свойствами. — *Прим. перев.*

дом электролитического осаждения наносят пленку цинка толщиной около 80 нм, причем для осаждения Zn выбирают ту сторону подложки, которая обладает наиболее грубым поверхностным рельефом (с размером неровностей 8...10 мкм). Пленка Zn служит омическим контактом к создаваемому затем слою CdS, а также препятствует взаимодействию вещества подложки с молекулами S_2, приводящему к образованию Cu_2S в процессе испарения CdS. Помимо этого в результате взаимной диффузии Zn и Cu при осаждении CdS формируется высокоотражающий слой латуни с низким содержанием цинка. На медную подложку с пленкой Zn, нагреваемую излучением примерно до 220 °C, наносят слой CdS *n*-типа толщиной 30 мкм с ориентированной столбчатой структурой (ось *c* перпендикулярна плоскости подложки) и удельным сопротивлением 1...10 Ом·см. Графитовый испаритель, имеющий форму баллона и заполненный порошкообразным сульфидом кадмия (см. разд. 2.2.1.4) [1], поддерживается при температуре около 1000 °C. Скорость осаждения CdS равна 1...2 мкм/мин. Размер зерен в поликристаллическом слое CdS составляет ~5 мкм. Затем при окунании образца в раствор, содержащий ионы меди, в котором на 1 л H_2O приходятся 2 г NaCl и 6 г CuCl (pH≈3...4), в результате реакции замещения, протекающей при 90 °C, на поверхности CdS образуется пленка Cu_2S толщиной 30 нм. Перед окунанием поверхность слоя CdS подвергают химическому травлению в 50 %-ном растворе HCl при температуре 60 °C в течение 2 с, в результате чего поверхность становится текстурированной, с равномерно распределенными выступами пирамидальной формы, наличие которых способствует дополнительному поглощению света. Последующая термообработка образцов со структурой Cu_2S — CdS в восстановительной атмосфере, обычно осуществляемая в присутствии CO при температуре 170 °C в течение 16 ч, необходима для улучшения стехиометрии Cu_2S, дальнейшего роста слоя латуни на границе раздела Zn — Cu, ослабляющего поглощение света подложкой, и возникновения электрического поля электронно-дырочного перехода в слое CdS. Затем на поверхность Cu_2S посредством вакуумного испарения золота наносится контактная сетка толщиной 2...4 мкм с плотностью полос 32 $см^{-1}$, пропускающая к поверхности элемента 95 % падающего излучения. Заключительной технологической операцией является осаждение на рабочую поверхность прибора методом вакуумного испарения просветляющего покрытия из SiO толщиной 70 нм. Благодаря этому покрытию и влиянию поверхностного рельефа пленки CdS и медной подложки, а также вследствие низкой степени затенения освещаемой поверхности

[1] В разд. 2.2.1.4 авторы описывают аналогичный процесс с применением кварцевого испарителя. — *Прим. перев.*

8 Заказ № 1939

контактной сеткой данная структура обладает высокими оптическими характеристиками и обеспечивает прохождение в элемент около 92 % солнечного излучения.

Седон и др. [13] использовали по существу аналогичный способ изготовления элементов с тем лишь отличием, что медная контактная сетка с электролитически осажденным слоем золота соединялась с поверхностью слоя Cu_2S посредством механической прокатки и небольшого вдавливания, а термообработка представляла собой двухминутный прогрев образца в сушильной печи при температуре 250 °С в циркулирующем потоке воздуха. Арндт и др. [11, 12] с помощью такого же метода формирования перехода получили (на стеклянных подложках с покрытием из Cr — Ag) стабильные тонкопленочные солнечные элементы на основе Cu_2S — CdS большой площади (7×7 см^2), КПД которых в условиях АМ1[1)] составил 7,1 %. Контактная сетка создавалась непосредственно на стеклянной пластине, которая на заключительном этапе изготовления элемента крепилась методом прокатки к слою Cu_2S и служила герметизирующим покрытием. Обработка образцов после формирования перехода состояла в нанесении на поверхность Cu_2S вакуумным испарением тонкого слоя Cu (толщиной 5...10 нм) или в выдержке их в тлеющем разряде, возбуждаемом в водороде, с последующей термообработкой в течение нескольких минут на воздухе или в кислородсодержащей атмосфере при температуре около 220 °С. Бхат и др. [18], а также Банерджи и др. [19] установили, что для улучшения характеристик элементов на основе Cu_2S — CdS, получаемых с использованием химической реакции замещения в твердой фазе, необходима термообработка при температуре около 200 °С продолжительностью 5 мин в условиях вакуума при давлении ~13 Па.

Процесс изготовления солнечных элементов со структурой $Cu_2S—Zn_xCd_{1-x}S$ [7] не отличается от рассмотренного ранее, за исключением того, что методом вакуумного испарения с применением графитового источника, состоящего из двух коаксиально расположенных испарителей, вместо CdS осаждают $Zn_xCd_{1-x}S$ (см. разд. 2.2.1.4). Средний размер зерен в пленках $Zn_xCd_{1-x}S$ при $0{,}1 \leqslant x \leqslant 0{,}2$ составляет ~2 мкм. Тонкопленочные элементы

---

1) Спектральный состав солнечного излучения и его интенсивность на поверхности Земли меняются в зависимости от длины оптического пути световых лучей в атмосфере. Длина этого пути характеризуется величиной, называемой оптической атмосферной массой m, которая связана с углом θ между направлением на Солнце и прямой, проходящей через зенит, зависимостью $m = 1/\cos\theta$. Если Солнце находится в зените, то оптическая атмосферная масса равна единице (условия АМ1), при его удалении от зенита атмосферная масса возрастает. В СССР и странах СЭВ в качестве стандартных условий при измерении параметров солнечных элементов приняты АМ1, АМ1,5 и АМ0 (спектр солнечного излучения за пределами атмосферы при нулевой атмосферной массе). — *Прим. перев.*

на основе Cu_2S — $Zn_xCd_{1-x}S$ с просветляющим покрытием из Ta_2O_5 толщиной 70 нм после термообработки в струе водорода при температуре 170 °С имеют КПД 10 %. В том случае, когда пленки $Zn_xCd_{1-x}S$ получают с помощью одного испарителя [19, 40], солнечные элементы обладают более низким КПД.

4.2.3 Элементы, получаемые методом пульверизации с последующим пиролизом

Процесс изготовления тыльно-барьерных солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS [19, 26] начинается с нанесения (на химически чистую стеклянную подложку при температуре ~400 ... 450 °С) методом пульверизации с последующим пиролизом прозрачного проводящего слоя SnO_x, легированного сурьмой. Его слоевое сопротивление составляет 5 ... 10 Ом/квадрат, а оптический коэффициент пропускания во всей видимой области солнечного спектра приблизительно равен 90 %. На поверхность этого слоя осаждают пленку $Zn_xCd_{1-x}S$ толщиной 3 ... 4 мкм посредством пульверизации водного раствора смешанных в определенном соотношении $CdCl_2$, $ZnCl_2$ и $CS(NH_2)_2$ (температура подложки поддерживается на уровне 300 °С). Отжиг пленки $Zn_xCd_{1-x}S$, способствующий уменьшению ее удельного сопротивления, осуществляют в вакууме при температуре около 300 °С в течение 30 мин или в струе водорода при 200 °С [27]. Затем для получения слоя Cu_2S проводят процесс окунания. Термообработка, необходимая для формирования перехода, представляет собой вакуумный отжиг, температура и длительность которого зависят от состава пленки. Обычно при $x=0$ температура отжига составляет 250 °С, а его продолжительность — около 5 мин. Сплошной металлический контакт к слою Cu_2S создают на основе серебряной электропроводящей пасты. В качестве омического контакта к Cu_2S Сингх [29] использовал многослойную структуру Au—Cu—Pb, осаждаемую методом вакуумного испарения. Для улучшения характеристик элементов, получаемых с помощью пульверизации, некоторые исследователи [39, 41] осуществляли термообработку после нанесения на их поверхность пленки меди.

Мартинуцци и др. [27], получавшие пленки CdS методом пульверизации с последующим пиролизом при различном отношении концентраций атомов S и Cd в распыляемом растворе (изменяющемся от 1 до 3), установили, что при температуре осаждения 380 °С и отношении концентраций, равном единице, пленки, состоящие из кристаллитов размером ~0,5 мкм с преимущественной ориентацией относительно направления $\langle 002 \rangle$, обладают прозрачностью в области длин волн $\lambda > 520$ нм и, следовательно, могут быть использованы для изготовления солнечных элементов. Однако в лаборатории авторов наилучшие ре-

зультаты были получены при отношении концентраций атомов S и Cd, равном трем. Следует отметить, что это отношение не влияет на состав пленок CdS, а оказывает воздействие только на их микроструктуру. Бодхрадж и др. [26], Мартинуцци и др. [27], а также Джордан [30] в солнечных элементах на основе Cu_2S—CdS применяли легированные алюминием пленки CdS с переменной концентрацией примеси, при осаждении которых осуществлялось плавное изменение концентрации $AlCl_3$, служившего источником легирующей примеси в распыляемом растворе.

Джордан [30] изготовил тонкопленочные солнечные элементы на основе Cu_2S — CdS, используя лишь метод пульверизации. На стеклянную подложку с покрытием из SnO_x в первую очередь осаждался слой CdS толщиной 2 мкм с переменной концентрацией легирующей примеси, а затем в процессе распыления раствора (содержавшего, в частности, уксуснокислую медь и N, N-диметилтиомочевину) на поверхности CdS при температуре 150 °C выращивался слой Cu_xS.

Характерной особенностью всех методов изготовления солнечных элементов со структурой Cu_2S—CdS является необходимость проведения термообработки после формирования перехода. Этот процесс, относящийся к числу наиболее важных технологических операций, будет рассмотрен более подробно в разд. 4.5.1.

4.3 Физические модели

В настоящее время установлено, что характеристики солнечных элементов в значительной степени зависят от микроструктуры каждого слоя (тыльного контакта, CdS и Cu_2S) и морфологии поверхности раздела Cu_2S—CdS. Ясное представление о микроструктуре тонкопленочных элементов на основе Cu_2S—CdS получено с помощью исследований методами электронной микроскопии. Разработаны различные способы приготовления образцов для изучения поперечного сечения элементов и поверхности раздела Cu_2S—CdS. Исследование структуры и морфологии наряду с анализом состава и профиля распределения химических элементов по глубине позволяет выяснить ряд вопросов, связанных с формированием перехода и процессами, происходящими при работе солнечных элементов. В данном разделе представлены результаты этих исследований.

4.3.1 Микроструктура

Солнечные элементы, создаваемые методами вакуумного испарения и пульверизации с последующим пиролизом, имеют существенно неодинаковые микроструктуру и морфологию. Рассмотрим сначала элементы, изготовляемые с помощью вакуумного испарения.

Микроструктура и поверхностный рельеф слоя CdS зависят от строения поверхности подложки. Как правило, при температуре осаждения 200 °C и выше образуются ориентированные пленки, обладающие столбчатой структурой, с размером зерен в верхней части столбиков порядка 3...5 мкм. На микроснимках поперечного сечения солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS, получаемых с помощью растрового и просвечивающего электронных микроскопов, видно, что часть слоя CdS, непосредственно прилегающая к подложке, состоит из более мелких разориентированных зерен [42]. Сообщалось [8], что поверхностный рельеф пленок CdS, осаждаемых на покрытые цинком медные подложки, воспроизводит форму поверхности подложки. При химическом травлении CdS в HCl, осуществляемом перед созданием перехода, на поверхности CdS появляется пирамидальный рельеф [13, 42—46]. Точная форма и размеры пирамид зависят от концентрации травителя, его температуры и продолжительности травления [13, 44, 45]. Для получения оптимальной формы поверхностного рельефа, обеспечивающей благоприятные условия для образования перехода с хорошими характеристиками, необходим выбор соответствующего режима травления [13, 44, 45].

Пленка Cu_2S, выращиваемая на поверхности поликристаллического слоя CdS в процессе реакции замещения при окунании, имеет сложную, значительно отличающуюся от плоской форму. Поскольку при проведении мокрого процесса раствор проникает по границам зерен и трещинам в глубь слоя CdS, пленка Cu_2S помимо тонкой поверхностной области, образующейся в результате диффузии реагентов с наружной стороны CdS, содержит многочисленные выступы преимущественно в поперечном направлении, углубляющиеся в слой CdS на тех участках, где диффузия реагентов в объем CdS происходит со стороны границ зерен [13, 43—46]. В этих выступах может быть сосредоточено от 20 до 80 % общей массы Cu_2S, а их длина, иногда превышающая несколько микрометров, зависит от размера зерен, структуры поверхности подложки, на которую наносится слой CdS, а также от параметров процессов травления и окунания. На рис. 4.2 приведены полученные с помощью растрового электронного микроскопа изображения поверхностного рельефа и поперечного сечения пленки CdS непосредственно после ее осаждения методом вакуумного испарения. Кроме того, представлены микроснимки поверхности CdS после химического травления и пленки Cu_2S, выращенной мокрым методом на поверхности CdS, подвергнутой травлению. На рис. 1.9 показаны микроснимки границы раздела Cu_2S—CdS (после растворения Cu_2S в KCN), поверхности свободной пленки Cu_2S (со стороны, прилегавшей к слою CdS) и поперечного сечения пленки Cu_2S.

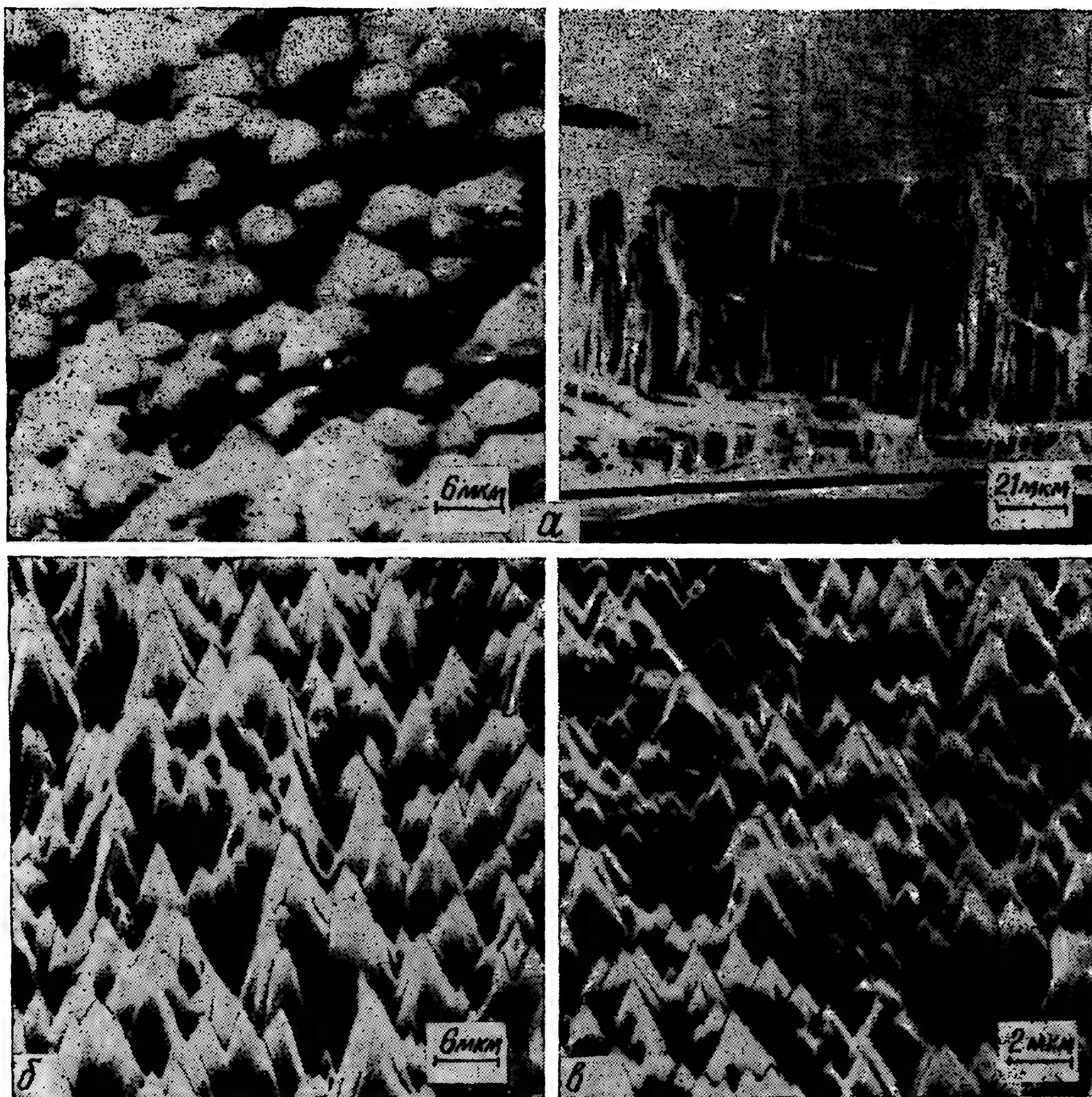


Рис. 4.2. Микроснимки, полученные с помощью растрового электронного микроскопа: *а* — поверхностный рельеф и структура поперечного сечения пленки CdS, нанесенной методом вакуумного испарения, непосредственно после ее осаждения; *б* — поверхность CdS после травления; *в* — поверхностный рельеф пленки Cu_2S, выращенной на травленой поверхности CdS.

Пленки, образующиеся в результате химической реакции в твердой фазе, значительно отличаются по форме от пленок, создаваемых с помощью мокрого процесса. Они имеют плоский поверхностный рельеф и не содержат выступов в области границ зерен [14—16, 21]. Касперд и Хилл [21] отмечали, что в солнечных элементах, изготовленных сухим методом, глубина проникновения Cu_2S в слой CdS в области границ зерен не превышает 1 мкм.

Особенности морфологии солнечных элементов, при создании которых слой CdS осаждается методом пульверизации с после-

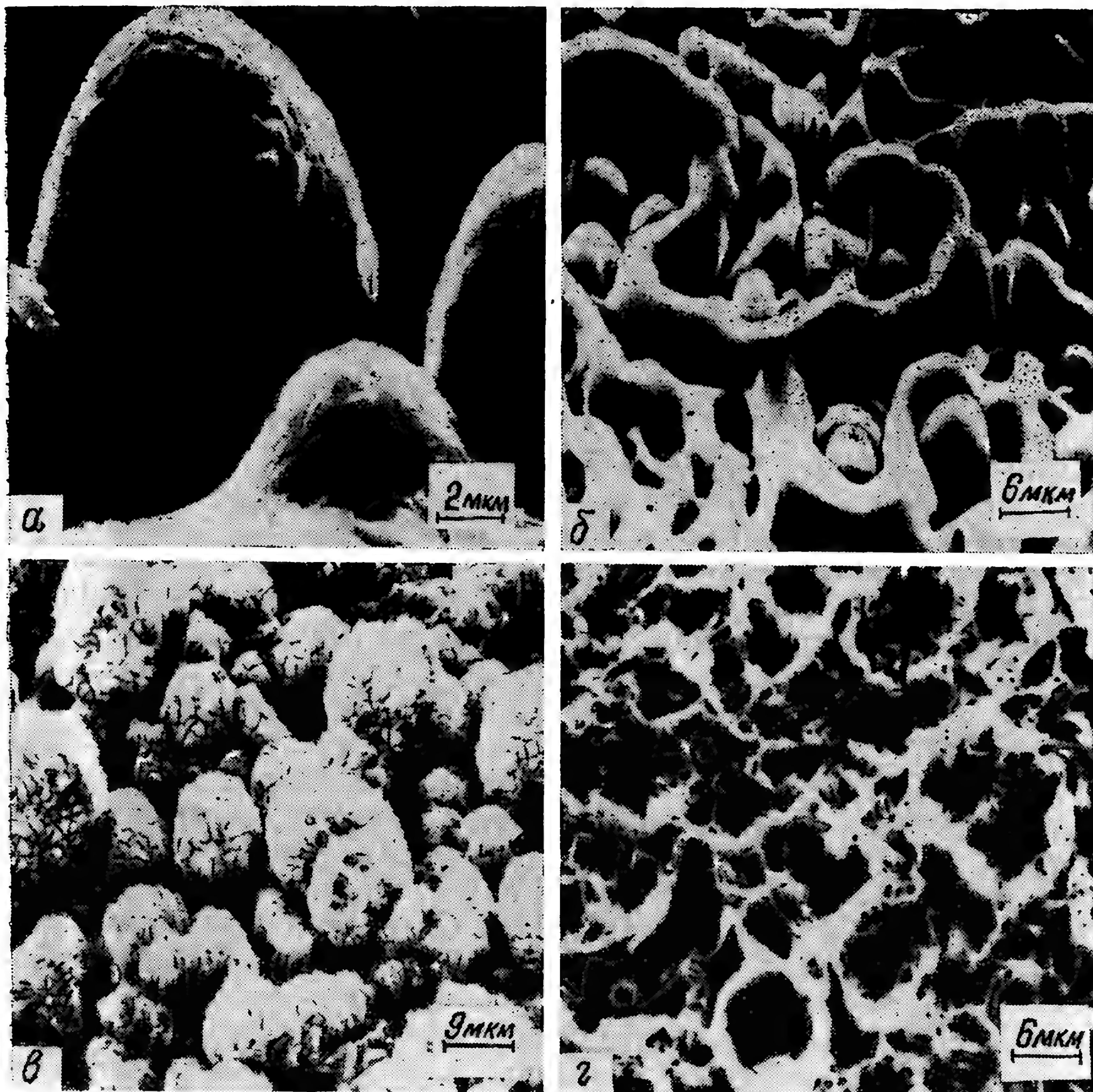


Рис. 4.3. Микроснимки, полученные с помощью растрового электронного микроскопа: *а* — поверхностный рельеф нелегированной пленки CdS, нанесенной методом пульверизации с последующим пиролизом; *б* — поверхностный рельеф пленки CdS, легированной алюминием; *в* — поверхность раздела Cu_2S—CdS солнечного элемента, изготовленного методом пульверизации в сочетании с мокрым химическим процессом, после удаления пленки Cu_2S посредством травления в KCN; *г* — пленка Cu_2S, отделенная от тонкопленочного солнечного элемента со структурой Cu_2S—CdS, полученного методом пульверизации в сочетании с мокрым процессом.

дующим пиролизом, а слой Cu_2S формируется мокрым методом, определяются различиями в структуре пленки CdS [26, 41, 47, 48]. На рис. 4.3 представлены полученные с помощью растрового электронного микроскопа снимки беспримесных пленок CdS, нанесенных посредством пульверизации с последующим пиролизом, и пленок CdS, легированных алюминием. Нелегированные пленки CdS, выращиваемые при температуре 380 °C,

обладают ориентированной структурой [49]. Несмотря на то что легирование, как правило, приводит к нарушению преимущественной ориентации, при низкой концентрации примеси степень ориентации пленок CdS повышается. Поверхность нелегированных пленок CdS состоит как бы из множества узелков, в то время как пленки CdS, содержащие в качестве примеси алюминий, имеют преимущественно лабиринтную структуру [26, 47—49]. Пленки CdS с переменной концентрацией легирующей примеси (Al) и двухслойные пленки, состоящие из сульфида кадмия, легированного алюминием, и беспримесного CdS, также обладают поверхностным рельефом лабиринтной формы [26, 41, 48, 49]. Узелки представляют собой пустотелые полусферы [47, 50], образованные тонким слоем материала, состоящего из микрокристаллитов размером 0,1 ... 0,5 мкм. Следует отметить, что алюминий по существу не является легирующей примесью по отношению к CdS: его наличие приводит к образованию Al_2O_3, выделение которого на участках поверхности между узелками способствует формированию лабиринтной структуры [26, 30, 48].

В процессе окунания слоя CdS, получаемого пиролитическим методом, на поверхности каждого узелка образуется пленка Cu_2S, имеющая в целом трехмерную сетчатую структуру [39, 47]. Легированные пленки CdS с неоднородным профилем распределения концентрации алюминия оказываются более плотными и благодаря присутствию Al_2O_3 почти не содержат трещин и полостей, характерных для беспримесных пиролитических пленок CdS. Вследствие этого Cu_2S проникает в легированные пленки CdS на меньшую глубину [26, 30, 49], что позволяет использовать пленки CdS толщиной не более 3...5 мкм. Полученное с помощью растрового электронного микроскопа изображение поверхности раздела Cu_2S—CdS солнечного элемента, изготовленного методом пульверизации с последующим пиролизом, после удаления пленки Cu_2S путем химического травления в KCN приведено на рис. 4.3, *в*. В отличие от структуры, показанной на рис. 4.3, *а*, здесь видна сетка, пронизывающая поверхность узелков. Она образована теми областями между зернами, которые были заполнены сульфидом меди. На рис. 4.3, *г* представлен микроснимок свободной пленки Cu_2S (отделенной от такого элемента) при ее рассмотрении со стороны, прилегавшей к слою CdS.

Пленки CdS, получаемые ионным распылением [32], даже при очень малой толщине обладают более высокой сплошностью, чем пленки, осаждаемые методом вакуумного испарения, однако в обоих случаях образуются пленки с ориентированной структурой. Хилл и др. [32] сообщали, что пленки Cu_2S, формирующиеся при проведении химической реакции в твердой фазе в поверхностном слое сульфида кадмия, нанесенного посредством ионного распыления, имеют плоскую форму, а глу-

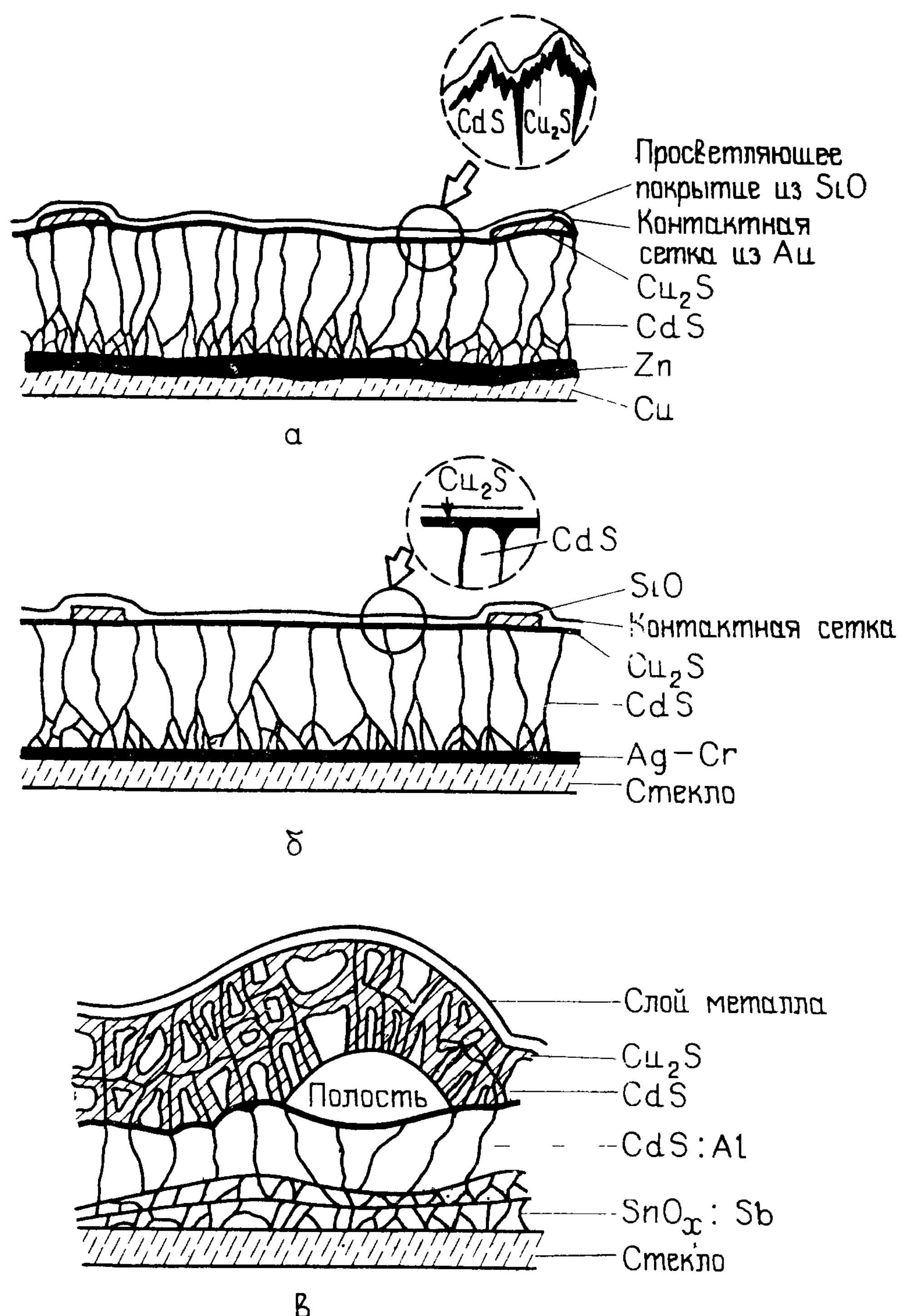


Рис. 4.4. Схематическое изображение микроструктуры тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS, создаваемых методами испарения в сочетании с мокрым процессом (*а*), испарения в сочетании с сухим процессом (*б*) и пульверизации в сочетании с мокрым процессом (*в*).

бина проникновения Cu_2S вдоль границ зерен меньше, чем при использовании пленок CdS, полученных методом испарения.

На основе результатов исследований микроструктуры тонкопленочных солнечных элементов с гетеропереходом Cu_2S—CdS были разработаны физические модели элементов, создаваемых различными методами. На рис. 4.4 схематически изображены поперечные сечения элементов следующих типов: CdS (вакуумное испарение)—Cu_2S (мокрый процесс), CdS (вакуумное испарение)—Cu_2S (сухой процесс) и CdS (пульверизация с последующим пиролизом) — Cu_2S (мокрый процесс)

4.3.2 Анализ состава

Согласно имеющимся публикациям, изучению состава солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS посвящено небольшое число работ. Пространственное распределение атомов Cu и Cd

определялось путем измерения с помощью флуориметра интенсивности линий K_α-серий характеристических рентгеновских спектров при сканировании в продольном направлении областей элементов, содержащих несколько границ зерен [51]. Было установлено, что спектры излучения Cu и Cd чередуются при перемещении сканирующего луча, что свидетельствует о ярко выраженной сегрегации Cu_2S в области границ зерен и согласуется с результатами структурного анализа. Аналогичные данные получены Мукерджи и др. [46] при исследовании методом катодолюминесценции образцов Cu_2S—CdS после создания косого шлифа. Цэнг и Гринфилд [52], изучавшие методом оже-спектроскопии распределение химических элементов в структурах Cu_2S—CdS, изготовленных с помощью мокрого процесса, сообщали, что в поверхностном слое помимо S и Cu содержится большое количество O, C, Cl и Cd. Полагают, что O и C проникают в слой Cu_2S при выдержке образцов на воздухе, наличие же Cl и Cd связано с особенностями процесса окунания. Установлено также, что слой Cu_xS солнечных элементов, имеющих высокий коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики, состоит в основном из халькоцита и некоторого количества дюрлита. При недостаточно высоком содержании халькоцита элементы имеют плохие характеристики.

Толщина слоя халькоцита уменьшается со временем вследствие диффузии меди в слой CdS и к поверхности структуры и ее последующего окисления. Как показали исследования методами электронной спектроскопии для химического анализа и оже-спектроскопии [13], аналогичные процессы происходят и в пленках Cu_2S, получаемых посредством окунания монокристаллического сульфида кадмия. Cu, Cd, S, Cl, O и C были обнаружены на поверхности образцов как непосредственно после их приготовления, так и после термообработки на воздухе, однако термообработка приводит к тому, что отношение концентраций атомов Cd и Cu значительно повышается. Установлено, что отожженные образцы содержат серу в двух валентных состояниях (в виде S и SO_4^{2-}). В образцах, прошедших термообработку, кадмий присутствует в глубине слоя Cu_2S, в то время как непосредственно после их изготовления Cd содержится только на поверхности. При удалении слоя Cu_2S ионным травлением на поверхности раздела были обнаружены узелки меди. Пфистерер и др. [53] опубликовали результаты исследований (методами оже-спектроскопии и электронной спектроскопии для химического анализа) высокоэффективных солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS, созданных с помощью мокрого процесса, а затем подвергнутых термообработке после нанесения на их поверхность пленки меди. Данные, полученные этими авторами, свидетельствуют о том, что медь присутствует в элементах в основном в одновалентном состоянии, сера существует в виде S^{2-},

а на внешней поверхности Cu_2S имеется оксидный слой. Наличие кислорода в виде O^{2-} означает, что в высокоэффективных солнечных элементах оксидный слой состоит из Cu_2O, а не из CuO. Данные о существовании в элементах соединения $CuSO_4$ отсутствуют.

Саткевич и Чарлз [54] провели анализ состава образцов Cu_2S—CdS (полученных посредством окунания) методом масс-спектроскопии вторичных ионов, который показал, что после каждой технологической операции в процессе изготовления образцов профили распределения входящих в их состав химических элементов (Cu, Cd и S) изменяются. Причина этих изменений, вероятно, связана с образованием следующих соединений: $Cu_2SO_3 \cdot H_2O$ — на поверхности Cu_2S, CuS или CuO — на границе раздела Cu_2S—CdS и (или) CdO — на поверхности CdS до формирования перехода. В слоях CdS и Cu_2S обнаружены такие примеси, как Fe, Mn, Li, Na, Ca, K и Si. При продолжительной выдержке образцов на воздухе концентрация $CuOH^+$ повышается, что свидетельствует о возможности проникновения в них H_2O.

Исследование распределения химических элементов по толщине пиролитических пленок CdS методом оже-спектроскопии [26] показало, что в пленках, не содержащих алюминия, кислород отсутствует, тогда как хлор обнаружен в беспримесных пленках CdS и в пленках, легированных алюминием. Полагают, что наличие хлора является следствием внедрения остаточного хлора из распыляемого раствора, в состав которого входит $CdCl_2$. Установлено, что в легированных пленках CdS алюминий присутствует в виде соединения Al_2O_3.

Согласно данным де Велде [14], концентрация Cd в пленках Cu_2S, выращенных с помощью реакции замещения в твердой фазе, ниже предела разрешения аналитического оборудования, и, следовательно, при сухом методе изготовления элементов слой Cu_2S и область *p*—*n*-перехода отличаются более высокой степенью чистоты. Аналогичные результаты были получены и другими авторами [21, 39], однако они отмечали наличие кадмия на поверхности Cu_2S и наблюдали диффузию меди в CdS.

Мартинуцци и др. [22] установили, что в слоях $Zn_xCd_{1-x}S$, осаждаемых посредством испарения из одного источника, концентрация Zn, слабо изменяющаяся по толщине слоя, возрастает вблизи свободной поверхности. При совместном испарении ZnS и CdS образуются пленки, однородные по составу. Исследования методами оже-спектроскопии и электронной спектроскопии для химического анализа, позволяющими изучать состав пленок послойно [55], показали, что в солнечных элементах со структурой Cu_2S—$Zn_xCd_{1-x}S$, изготовленных с помощью сухого процесса, профили концентрации Zn и Cd существенно отличаются по форме во всех областях элементов, от внешней поверх-

ности и до внутренней части базового материала. В слое Cu_2S наблюдается аномально высокая концентрация цинка, приблизительно равная его концентрации в базовой области. Отношение концентраций атомов Zn и Cd выше единицы в большей части объема слоя Cu_2S. Методом электронной спектроскопии для химического анализа идентифицированы Cu, Cu^{2+} и Zn^{2+}. Сера в основном содержится в сульфидах, и лишь небольшое количество сульфатов (SO_4^{2-}) обнаружено на внешней поверхности элементов. Результаты анализа показывают, что в процессе реакции замещения ионы Zn^{2+} диффундируют к поверхности медленнее, чем ионы Cd^{2+}. Этот вывод подтверждает наблюдаемое уменьшение скорости роста слоя Cu_2S (выращиваемого посредством окунания) при повышении концентрации цинка.

Полученные методом оже-спектроскопии для тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS характерные профили распределения по толщине входящих в их состав химических элементов показаны на рис. 1.10.

4.4 Фотоэлектрические характеристики

В данном разделе будут приведены типичные рабочие характеристики тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S—ZnCdS, изготовляемых различными методами, а в следующем разделе мы рассмотрим влияние некоторых технологических процессов и свойств материалов на параметры этих элементов.

4.4.1 Вольт-амперные характеристики

В настоящее время наиболее эффективными являются тонкопленочные солнечные элементы с просветляющим покрытием, которые содержат слой $Zn_xCd_{1-x}S$, осаждаемый методом вакуумного испарения на медную подложку с покрытием из Zn, и слой Cu_2S, получаемый с помощью мокрого процесса [7]. В естественных условиях при интенсивности солнечного излучения 81,2 мВт/см² элементы такого типа (площадью 0,98 см²) имеют следующие фотоэлектрические параметры: КПД $\eta = 10{,}2\%$, напряжение холостого хода $V_{oc} = 0{,}599$ В, плотность тока короткого замыкания $J_{sc} = 18{,}5$ мА/см² и коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики FF = 0,748. Параметр x, определяющий концентрацию Zn, равен 0,16. Элементы с пониженной концентрацией Zn ($x = 0{,}10$) при интенсивности излучения 82 мВт/см² обладают примерно таким же КПД ($\eta = 10{,}1\%$) при $V_{oc} = 0{,}561$ В, $J_{sc} = 21{,}1$ мА/см² и FF = 0,697. Предполагают, что за счет увеличения напряжения холостого хода при более высоких концентрациях Zn ($x = 0{,}30 \ldots 0{,}35$) КПД возрастет до 15 %.

У тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S—

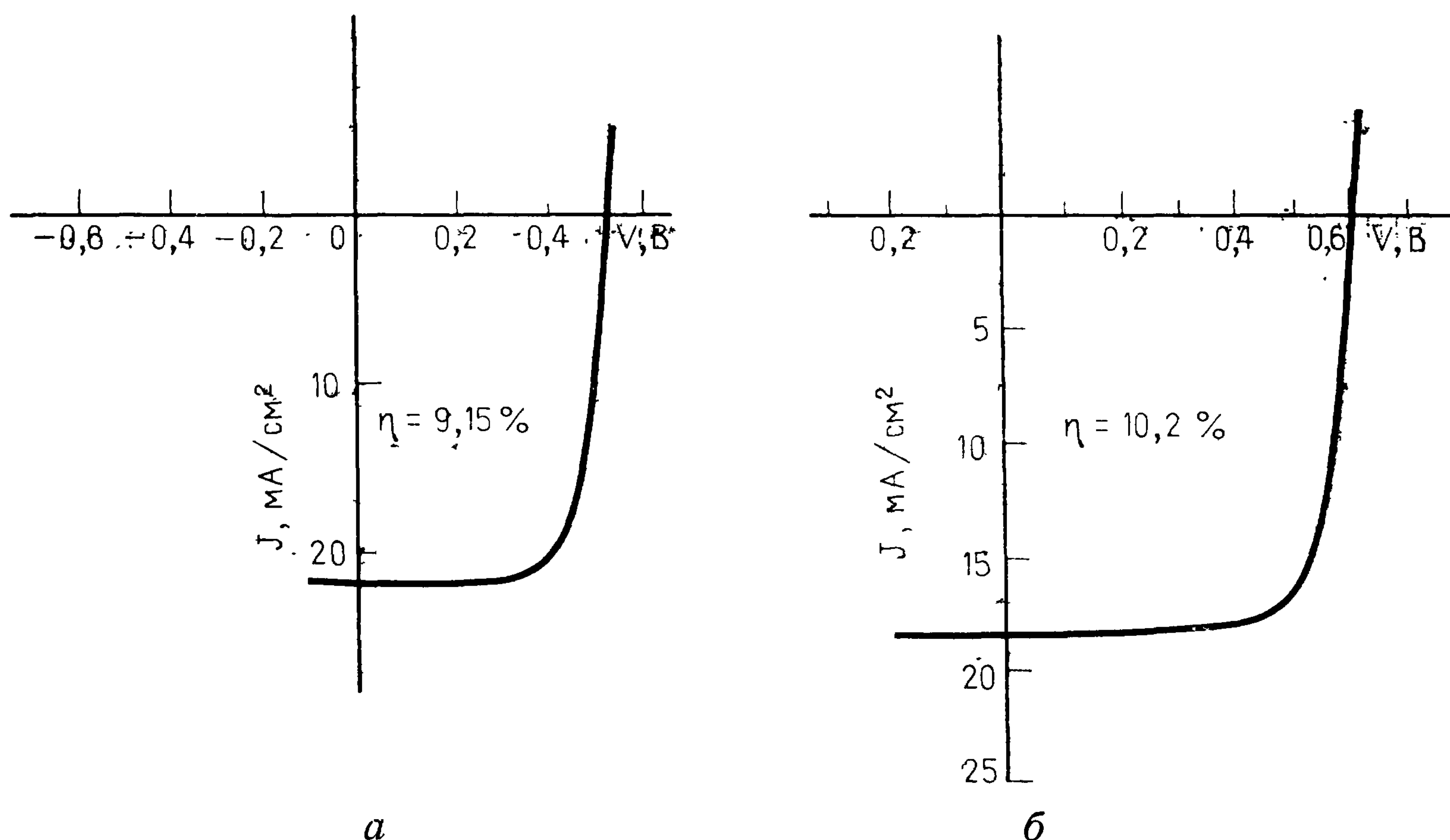


Рис. 4.5. Вольт-амперные характеристики высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS (*а*) и Cu_2S—$Zn_{0,16}Cd_{0,84}S$ (*б*), изготовленных методом испарения в сочетании с мокрым химическим процессом [6, 7]; *а* — площадь элемента $A = 0,84$ см², интенсивность излучения $H = 87,9$ мВт/см²; *б* — $A = 0,98$ см², $H = 81,2$ мВт/см².

CdS площадью 0,884 см², получаемых посредством окунания слоя CdS, осажденного методом испарения [6, 8], и снабженных просветляющим покрытием, в естественных условиях при интенсивности света 87,5 мВт/см² достигнут КПД 9,15 %, которому отвечают $V_{oc} = 0,516$ В, $J_{sc} = 21,8$ мА/см² и FF = 0,714. Приведенные выше результаты для солнечных элементов со структурами Cu_2S—ZnCdS и Cu_2S—CdS получены Холлом и др. [6—8] в университете шт. Делавэр. На рис. 4.5 изображены вольт-амперные характеристики высокоэффективных фронтально-барьерных тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S—ZnCdS и Cu_2S—CdS с просветляющим покрытием и отражающим контактом, изготовленных с помощью вакуумного испарения и мокрого химического процесса.

Тыльно-барьерные элементы, создаваемые в лаборатории авторов при использовании вакуумного испарения и проведении химической реакции в твердой фазе, обладают высоким током короткого замыкания и КПД ~10 % [18]. Однако установлено, что в этих элементах дополнительный вклад в J_{sc} дают участки поверхности, находящиеся за пределами активной площади. Вследствие этого их реальный КПД имеет более низкое значение.

Хьюиг и др. [43] сообщали о том, что в условиях АМ2 (при интенсивности излучения 85 мВт/см²) у герметизированных тонкопленочных элементов размером 7×7 см (при площади слоя Cu_2S 42 см²), изготовленных на стеклянных подложках с покрытием из Ag—Cr методами вакуумного испарения (CdS) и оку-

нания (Cu_2S), получен КПД 7,3 % при $V_{oc}=0{,}53$ В, $J_{sc}=19$ мА/см² и FF=0,62. КПД фотоэлектрического преобразователя, состоящего из восьми элементов размером 7×7 см, которые соединены между собой с помощью интегральной схемы, созданной на общем для всех элементов защитном стеклянном покрытии, достигает 4,3 % [11].

Седон и др. [13] с помощью вакуумного испарения и окунания изготовили на медных подложках с покрытием из цинка элементы со структурой Cu_2S—CdS, которые под имитатором солнечного излучения при интенсивности света 100 мВт/см² имеют КПД до 6 %, $V_{oc}=0{,}480$ В, $J_{sc}=20$ мА/см² и FF=0,63. Банерджи и др. [19] на стеклянных подложках с покрытием из Pb—Cr при проведении сухого химического процесса получили тонкопленочные солнечные элементы на основе Cu_2S—$Zn_xCd_{1-x}S$ с просветляющими покрытиями. При интенсивности излучения 100 мВт/см² КПД элементов площадью 1 см², в состав которых входит пленка чистого сульфида кадмия ($x=0$), равен 6,5 %, а соответствующие ему фотоэлектрические параметры имеют следующие значения: $V_{oc}=0{,}54$ В, $J_{sc}=19$ мА/см² и FF=0,67.

Тыльно-барьерные солнечные элементы на основе Cu_2S—CdS площадью 1,7 см² с отражающим контактом, изготовляемые методами вакуумного испарения и окунания на кварцевых подложках, покрытых слоем Cd_2SnO_4, в условиях AM1 обладают КПД до 5,2 % при $V_{oc}=0{,}48$ В, $J_{sc}=17{,}1$ мА/см² и FF=0,634. Бхат и др. [18] у тыльно-барьерных элементов со структурой Cu_2S—CdS площадью 1 см², созданных сухим методом на стеклянных подложках с покрытием из оксида олова SnO_x, легированного сурьмой, при интенсивности света 100 мВт/см² получили значения напряжения холостого хода в пределах 0,47 ... 0,49 В. Дас и др. [15] изготовили солнечные элементы с обратным расположением слоев, у которых освещаемый слой Cu_2S находится под CdS. При интенсивности излучения 100 мВт/см² эти элементы имеют $V_{oc}=0{,}45$ В, $J_{sc}=9$ мА/см² и FF=0,5, а соответствующее значение КПД равно 2 %. В данном случае причиной низких КПД являются высокое последовательное сопротивление и малый ток короткого замыкания элементов вследствие неоптимальных значений толщины слоя Cu_2S и параметров контактной сетки. Изготовляемые в лаборатории авторов тонкопленочные элементы со структурой Cu_2S—CdS, у которых формирование слоя Cu_2S осуществляется в процессе электрохимической реакции, обычно имеют КПД 2 ... 3 % (конструкция этих элементов не оптимизировалась).

Тонкопленочные солнечные элементы на основе Cu_2S—$Zn_xCd_{1-x}S$, получаемые посредством пульверизации с последующим пиролизом, как правило, превосходят по эффективности элементы аналогичного типа, создаваемые с помощью вакуум-

ного испарения. Мартинуцци и др. [56], а также Буньо и др. [41] сообщали об изготовлении тыльно-барьерных элементов площадью 1 см^2 со слоем CdS, осаждаемым методом пульверизации, и пленкой Cu_2S, выращиваемой в процессе окунания, КПД которых при интенсивности солнечного излучения 100 мВт/см^2 достигает 4,5 %, а значения V_{oc}, J_{sc} и FF равны соответственно 0,425 В, 19 мА/см^2 и 0,56. Большое последовательное сопротивление элементов (~4 Ом) обусловливает низкий коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики. При использовании метода пульверизации Сингхом [29] были получены элементы площадью 1 см^2 с КПД до 5,3 %. КПД тыльно-барьерных солнечных элементов со структурой Cu_2S—CdS на стеклянных подложках, покрытых слоем SnO_x, полностью изготовленных методом пульверизации с последующим пиролизом, согласно сообщению Джордана [30], достигает 4,92 %. Элементы площадью 1 см^2, созданные Банерджи [19] на стеклянных подложках (с покрытием из оксида олова SnO_x, легированного сурьмой) и состоящие из слоя $Zn_{0,1}Cd_{0,9}S$, нанесенного методом пульверизации, и пленки Cu_2S, выращенной при проведении мокрого химического процесса, при интенсивности света 100 мВт/см^2 имеют КПД 5,6 %, V_{oc}=0,45 В, J_{sc}=19 мА/см^2 и FF=0,65. В том случае, когда базовой областью элементов служит слой чистого сульфида кадмия, V_{oc}=0,4 В, J_{sc}=15 мА/см^2 и FF=0,7, что отвечает КПД ~4 % [24]. Основными причинами довольно низких значений КПД солнечных элементов, создаваемых методом пульверизации, являются невысокое напряжение холостого хода (0,37 ... 0,45 В) и большое последовательное сопротивление, вызывающее уменьшение коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики. В неопубликованной работе Сингха сообщается о получении данным методом элементов, имеющих КПД около 7 %. Мартинуцци недавно изготовил элементы с КПД 8 %. В лаборатории авторов методом пульверизации созданы высокоэффективные тыльно-барьерные солнечные элементы усовершенствованной конструкции, у которых благодаря наличию изотипного тыльного барьера плотность тока короткого замыкания превышает 30 мА/см^2. Однако после непродолжительной выдержки элементов в обычных условиях J_{sc} уменьшается до значений ~20 мА/см^2.

Тонкопленочные солнечные элементы, получаемые на покрытых золотом стеклянных подложках с помощью вакуумного испарения CdS и ионного распыления Cu_2S [57], согласно результатам испытаний в естественных условиях при интенсивности света 82 мВт/см^2, имеют максимальный КПД около 4 %. У элементов со структурой Cu_2S—CdS, полностью изготовленных методом ионного распыления [31, 58], отмечены существенно более низкие значения КПД. Солнечные элементы площадью 2,4 см^2, согласно данным Андерсона и Джоната [58], при интенсивности

излучения 107 мВт/см^2 имеют $V_{oc}=0{,}43$ В, $J_{sc}=3{,}4$ мА/см^2 и $FF=0{,}41$, которым соответствует КПД ~0,58 %. Мюллером и др. [31] получены элементы с КПД, не превышающим 1 %. Солнечные элементы, состоящие из слоя CdS, нанесенного методом ионного распыления, и пленки Cu_2S, выращенной с помощью сухого химического процесса [33, 34, 58], в условиях AM1 обладают КПД около 1,2 % при $J_{sc}=6{,}9$ мА/см^2, $V_{oc}=0{,}4$ В и $FF=0{,}43$. Невысокие значения J_{sc} в этих элементах связаны главным образом с низкой эффективностью собирания носителей вследствие малой напряженности электрического поля в области перехода в слое CdS, получаемом методом ионного распыления.

У солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS, изготовленных методом трафаретной печати [35] и испытанных при интенсивности излучения 100 мВт/см^2, получен КПД ~2 % при $V_{oc}=0{,}45$ В и $FF\approx0{,}5$. КПД элементов площадью 0,01 см^2 на основе сульфида кадмия, нанесенного методом электрофореза, и сульфида меди, осажденного с помощью вакуумного испарения, не превышает 4,7 %. У элементов большей площади (1 см^2) КПД приближается к 2 %. КПД солнечных элементов площадью 1 см^2 со слоем CdS, нанесенным методом электрофореза, и пленкой Cu_2S, выращенной посредством мокрого химического процесса, составляет 1 ... 2 %.

Отличительной чертой всех тонкопленочных солнечных элементов со структурой Cu_2S—CdS, независимо от метода их изготовления, является наличие эффекта пересечения темновой и световой вольт-амперных характеристик. Этот эффект обусловлен существованием глубоких энергетических уровней в компенсированной области CdS, расположенной вблизи перехода. Однако в том случае, когда измерение темновой вольт-амперной характеристики осуществляется по точкам и при каждом значении напряжения смещения элемент выдерживается определенное время, достаточное для установления равновесия (именно такой способ измерения можно считать правильным), получаемая кривая не пересекается со световой характеристикой. Более подробно эффект пересечения вольт-амперных характеристик будет обсуждаться ниже.

Аналогичную природу имеет явление зависимости вольт-амперных характеристик от длины волны света [59]. При облучении солнечных элементов коротковолновым или длинноволновым светом с одинаковой плотностью потока фотонов нагрузочный ток и напряжение холостого хода не изменяются, в то время как значения тока короткого замыкания и коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики оказываются более низкими в том случае, когда в падающем излучении преобладают фотоны красной, длинноволновой области солнечного спектра. При сканировании световым лучом поверхности крупных эле-

ментов обнаружены области, обладающие различной спектральной чувствительностью [73].

Несколькими авторами исследовалось влияние интенсивности излучения и температуры на световые вольт-амперные характеристики солнечных элементов со структурой Cu_2S—CdS [29, 36, 56, 60—63]. В наиболее ранней из этих работ Ширланд [62] провел измерения характеристик тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS (изготовленных методом вакуумного испарения CdS с последующим окунанием) при интенсивности излучения, изменяющейся в пределах 25 ... 200 мВт/см^2, и установил, что ток короткого замыкания связан с интенсивностью света линейной зависимостью. Как и ожидалось, при увеличении интенсивности излучения напряжение холостого хода повышается, и при очень высоких уровнях светового потока наблюдается его насыщение. Однако КПД преобразования энергии не изменяется, поскольку по мере увеличения освещенности коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики понижается с 0,71 до 0,66. Наличие в CdS фоторезистивного эффекта приводит к уменьшению шунтирующего сопротивления элементов с 10^2 до 7 Ом и последовательного сопротивления — с 0,16 до 0,04 Ом. Напряжение, соответствующее максимальной мощности, при увеличении освещенности повышается. Бриан и Глю [61] наблюдали другую тенденцию: при уменьшении интенсивности излучения КПД элементов на основе Cu_2S—CdS незначительно возрастает, пока интенсивность не достигнет такого уровня, при котором начинается резкое изменение последовательного сопротивления. При дальнейшем уменьшении интенсивности света КПД элементов, как показано на рис. 4.6, *а*, существенно понижается. Увеличение интенсивности излучения сопровождается плавным уменьшением шунтирующего сопротивления и ростом последовательного сопротивления. При повышении интенсивности света фототок возрастает по линейному закону, что иллюстрирует рис. 4.6, *б*. На этом же рисунке представлены зависимости обратного тока насыщения и диодного коэффициента от интенсивности излучения, которые, как полагают, характеризуют влияние освещения на высоту потенциального барьера на границе раздела Cu_2S—CdS.

Ток короткого замыкания и напряжение холостого хода солнечных элементов со структурой Cu_2S—CdS обычно связаны с интенсивностью излучения соответственно линейной и логарифмической зависимостями [36, 56, 60, 63]. Однако некоторые исследователи [63] сообщали о том, что при освещении элементов монохроматическим излучением с длиной волны ~0,9 мкм зависимость тока короткого замыкания от интенсивности света при низких интенсивностях является сублинейной, а при высоких — суперлинейной. Другими авторами [28] установлено, что у солнечных элементов на основе Cu_2S—ZnCdS, получаемых

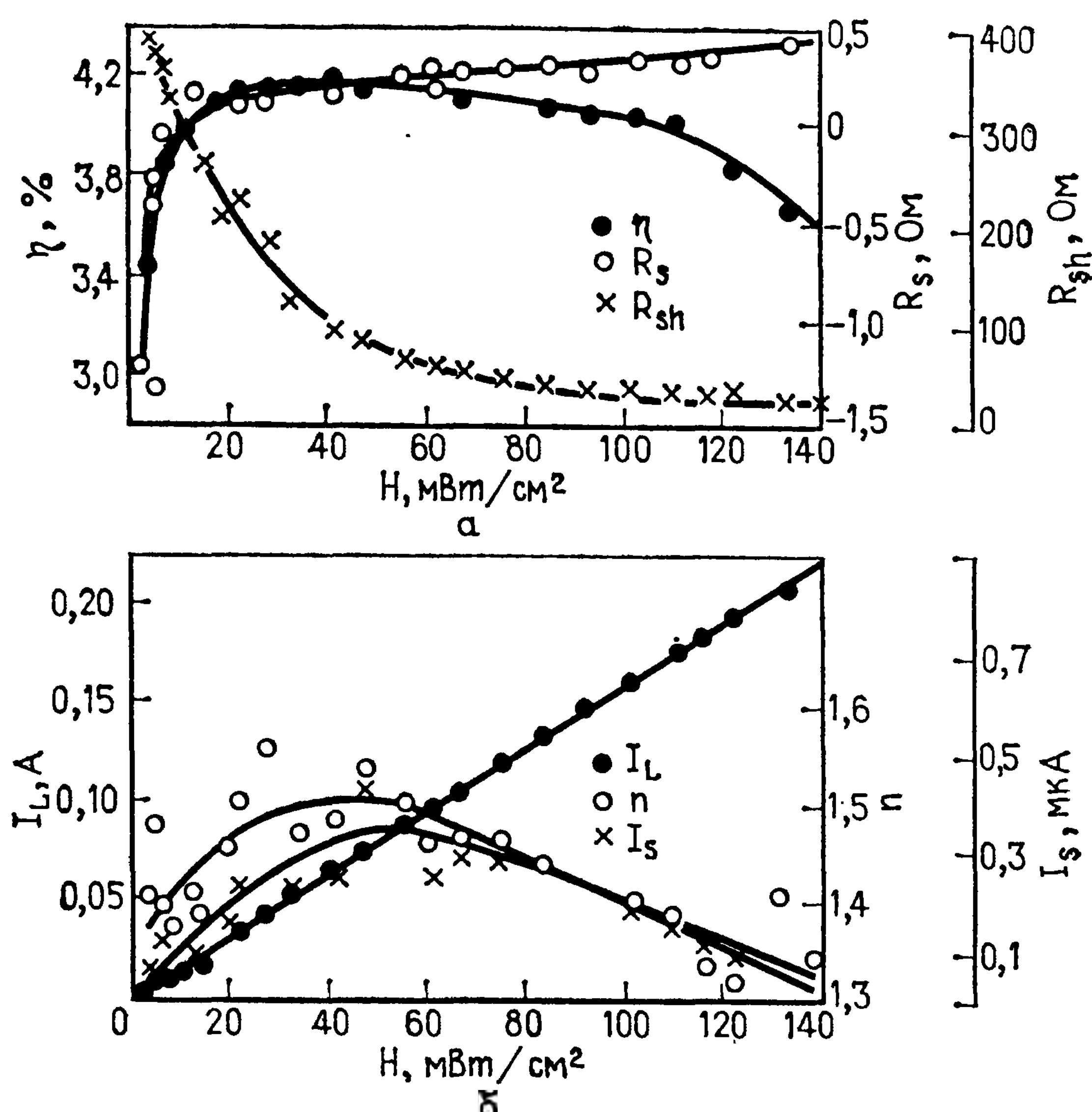


Рис. 4.6. Зависимости КПД, последовательного R_s и шунтирующего R_{sh} сопротивлений (*а*), а также фототока I_L, диодного коэффициента *n* и обратного тока насыщения I_s (*б*) солнечного элемента на основе Cu_2S—CdS от интенсивности излучения *H* [61].

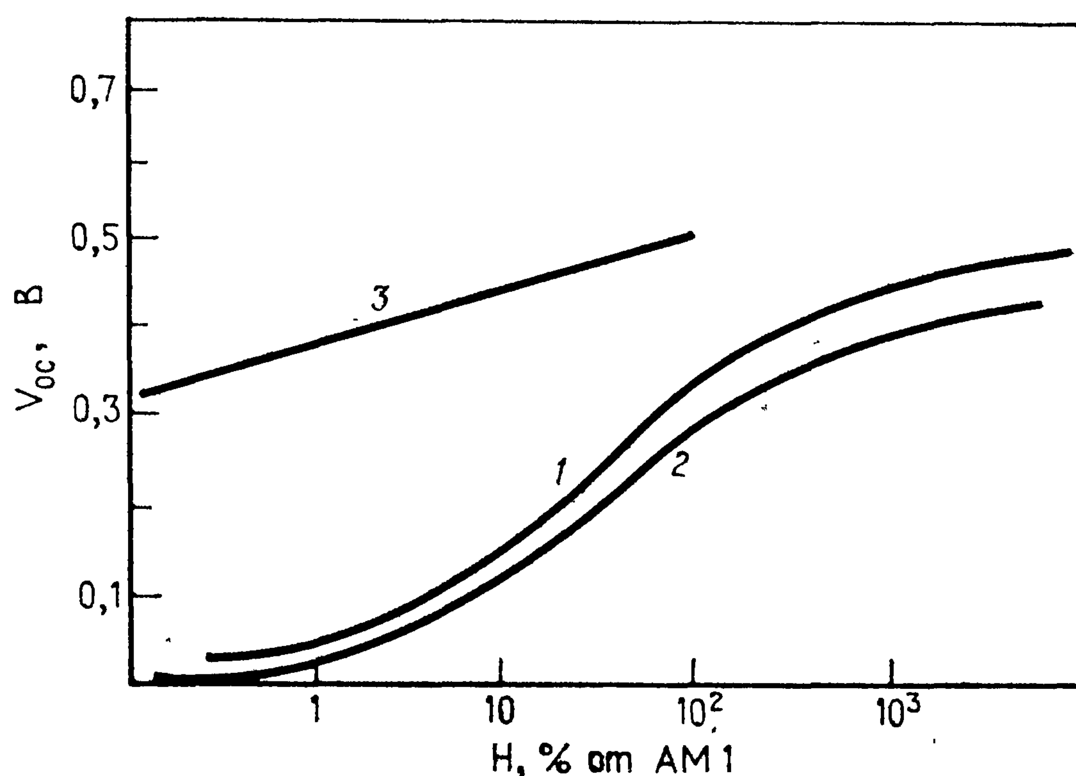


Рис. 4.7. Кривые зависимостей напряжения холостого хода V_{oc} от интенсивности излучения *H* для солнечных элементов на основе Cu_2S—$Zn_{0,1}Cd_{0,9}S$ (*1*) и Cu_2S—CdS (*2*), получаемых методом пульверизации, и типичных элементов со структурой Cu_2S—CdS, создаваемых с помощью вакуумного испарения (*3*) [28].

методом пульверизации с последующим пиролизом, зависимость напряжения холостого хода от интенсивности излучения отличается от логарифмической. Эти результаты наряду с графиком

логарифмической зависимости V_{oc}, обычно наблюдаемой у тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS, приведены на рис. 4.7.

Ширландом [62] исследовано влияние температуры на напряжение холостого хода, ток короткого замыкания и КПД элементов в интервале температур: —180... +150 °С. При повышении температуры напряжение холостого хода V_{oc} падает, причем при температурах до —50 °С V_{oc} уменьшается с небольшой скоростью, а при дальнейшем росте температуры, вплоть до 150 °С, происходит более быстрое снижение V_{oc}, характеризующееся линейной зависимостью с температурным коэффициентом —1,6 мВ/°С. В области температур менее 100 °С ток короткого замыкания, имеющий максимум примерно при —40 °С, слабо зависит от температуры. При температурах, превышающих 100 °С, ток короткого замыкания существенно уменьшается. В области очень низких температур КПД сначала резко возрастает, достигая максимума при —80 °С, а при более высоких температурах быстро снижается. Значение температурного коэффициента V_{oc}, полученное Сингхом [29], составляет —1,3 мВ/°С.

4.4.2 Спектральная чувствительность

Отличительной особенностью спектральных характеристик чувствительности всех солнечных элементов со структурой Cu_2S—CdS является наличие ярко выраженного гистерезиса, который проявляется в том, что при измерениях, начинаемых при больших значениях длины волны и оканчиваемых в коротковолновой части спектра, чувствительность элементов заметно ниже, чем при прохождении того же спектрального диапазона в противоположном направлении [13, 19, 62, 63]. При длинах волн $\lambda \geqslant 0,65$ нм чувствительность элементов понижается [37]. Эти эффекты связаны с явлением гашения фоточувствительности, обусловленным зависимостью напряженности поля в переходе от длины волны и интенсивности света [59]. Однако данные эффекты устраняются при наличии подсветки, осуществляемой с помощью коротковолнового или белого света [13, 19, 37]. Если при измерениях спектральной чувствительности элементов на основе Cu_2S—CdS наряду с монохроматическим излучением дополнительно используется белый свет, то гистерезис отсутствует, а фотоотклик оказывается более высоким и однородным во всей области чувствительности [64]. Благодаря подсветке в переходе поддерживается высокая напряженность электрического поля, что способствует эффективному собиранию носителей заряда. Рис. 4.8, *а* иллюстрирует влияние интенсивности излучения, с помощью которого создается подсветка, на коэффициент собирания носителей заряда в высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементах на основе Cu_2S — CdS [64, 65].

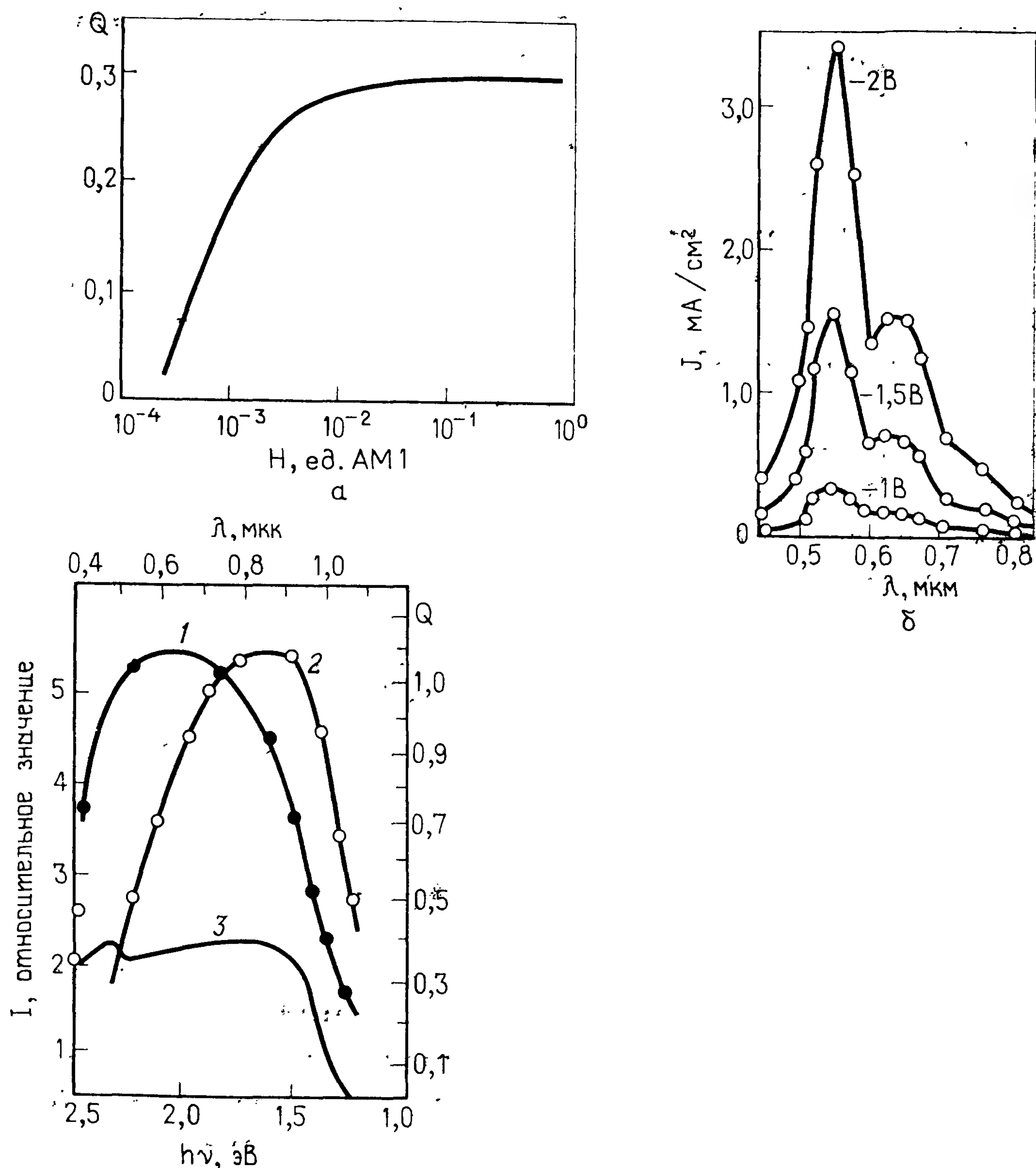


Рис. 4.8. Зависимость коэффициента собирания Q носителей при $\lambda = 0{,}9$ мкм в тонкопленочных солнечных элементах на основе Cu_2S—CdS от интенсивности H белого света, используемого в качестве подсветки (*а*) [65]; спектральные зависимости плотности тока J солнечных элементов со структурой Cu_2S—CdS, получаемых методом пульверизации, при различных напряжениях смещения (*б*) [56]; зависимости тока I тыльно-барьерных солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS от энергии фотонов $h\nu$ при толщине слоя CdS 0,4 (*1*) и 18 мкм (*2*), а также зависимость коэффициента собирания Q носителей во фронтально-барьерном элементе со структурой Cu_2S—CdS (*3*) от длины волны света λ (*в*) [65].

Фототок элементов, как следует из графиков, приведенных на рис. 4.8, *б*, сильно зависит от напряжения смещения [56]. Он возрастает при увеличении обратного напряжения смещения в соответствии с соотношением $I_L \sim V^4$. Существование этой зависимости связано с изменением (под влиянием напряжения смещения) напряженности поля в области перехода и коэффициента собирания носителей [59].

Несмотря на то что коэффициент собирания у тыльно-барьерных элементов теоретически выше, чем у фронтально-барьер-

ных, элементы второго типа благодаря большей ширине спектральной области чувствительности, имеют, как правило, более высокий фототок. На рис. 4.8, *в* представлены спектральные зависимости коэффициента собирания и фототока (при наличии подсветки) соответственно высокоэффективных фронтально-барьерных солнечных элементов с отражающим контактом [65] и тыльно-барьерных элементов на основе Cu_2S—CdS, изготовляемых методом пульверизации с последующим пиролизом [48]. Этот рисунок также иллюстрирует влияние толщины слоя CdS на спектральное распределение фототока тыльно-барьерных элементов [48]. Анализируя данные зависимости, можно отметить, что высокая чувствительность фронтально-барьерных элементов с отражающим контактом при $\lambda \leqslant 0{,}5$ мкм является следствием собирания фотогенерированных неосновных носителей заряда как из слоя Cu_2S, так и из CdS; резкое снижение чувствительности тыльно-барьерных элементов при $\lambda \approx 0{,}5$ мкм вызвано полным поглощением света с длиной волны $\lambda \leqslant 0{,}5$ мкм в слое CdS; длинноволновая граница спектральной области чувствительности при $\lambda \approx 1$ мкм отвечает краю поглощения Cu_2S; спектральная характеристика чувствительности фронтально-барьерных элементов имеет провал в области длин волн 0,51 ... 0,55 мкм [19, 38, 42, 58, 64, 66]. Вопрос о причине его возникновения является дискуссионным. Некоторые авторы [66] объясняют этот эффект наличием фотопроводящего слоя в CdS и пика в зоне проводимости на границе раздела Cu_2S—CdS, другие авторы [42] полагают, что вследствие довольно высокой прозрачности верхнего слоя Cu_2S по отношению к излучению в указанной спектральной области его значительная доля поглощается в глубине базового слоя CdS и, следовательно, дает меньший вклад в фототок. Результаты расчета спектральной чувствительности фронтально-барьерных солнечных элементов со структурой Cu_2S—CdS при различной толщине слоя Cu_2S показывают, что наибольшая глубина провала на спектральной характеристике соответствует тонким слоям Cu_2S, тогда как при очень большой толщине слоя Cu_2S провал исчезает [42]

4.4.3 Диффузионная длина неосновных носителей заряда

Для определения диффузионной длины неосновных носителей заряда в солнечных элементах на основе Cu_2S—CdS используются спектральные характеристики чувствительности [53, 58, 67], а также проводятся измерения тока, наведенного электронным лучом [19, 20, 24, 68—71], и тока, возбуждаемого лазерным лучом при сканировании поверхности косого шлифа элементов [13, 44]. Значения диффузионной длины неосновных носителей, найденные Банерджи и др. [48] по результатам измерений тока, наведенного электронным лучом, в тонкопленочных солнечных

элементах, изготовленных с помощью вакуумного испарения в сочетании с химической реакцией в твердой фазе, равны 0,13 мкм (в CdS) и 0,18 мкм (в Cu_2S), а в элементах, полученных методом пульверизации с последующим пиролизом, — 0,41 мкм (в CdS) и 0,27 мкм (в Cu_2S). Согласно результатам Партейна и др. [70], при создании элементов посредством вакуумного испарения и осуществлении мокрого процесса диффузионная длина неосновных носителей в Cu_xS составляет 0,11 ... 0,57 мкм, а в CdS — 0,10 ... 0,31 мкм. Значения диффузионной длины, измеренные Гиллом и Бьюбом [72] с помощью светового микрозонда в слоях Cu_xS и монокристаллах CdS, заключены в пределах 0,1 ... 0,4 и 3 ... 7 мкм соответственно.

Мозес и Вассерман [67], исходя из измеренных спектральных характеристик чувствительности, рассчитали диффузионную длину неосновных носителей заряда в слоях Cu_xS толщиной 0,2 ... 0,3 мкм и получили значения 0,08 ... 0,26 мкм. Заслуживает внимания тот факт, что, несмотря на существенное изменение тока короткого замыкания элементов после термообработки на воздухе и в водороде, сколько-нибудь значительных вариаций диффузионной длины не обнаружено. На основании этого был сделан вывод о том, что под влиянием термообработки изменяется электрическое поле в переходе. Используя спектральную зависимость чувствительности солнечных элементов со структурой Cu_2S—CdS, полностью изготовленных методом ионного распыления, Андерсон и Джонат [58] вычислили диффузионную длину носителей в слое Cu_2S, которая, как оказалось, приблизительно равна 0,1 мкм. По результатам измерений тока, наведенного электронным лучом, и спектральной чувствительности элементов Пфистерер и др. [53, 68], а также Шок [69] получили значение диффузионной длины носителей в Cu_xS $\sim 0,3$ мкм. Установлено, что скорость поверхностной рекомбинации носителей составляет $\sim 10^4$ см/с. Эти значения параметров относятся к элементам, прошедшим термообработку в оптимальном режиме, у которых состав слоя Cu_xS соответствует $x = 1,995$. Однако результаты Пфистерера и др. [53, 68] не согласуются с данными Мозеса и Вассермана [67] и показывают, что после термообработки элементов очень сильно изменяются как диффузионная длина, так и скорость поверхностной рекомбинации носителей. Неотожженные солнечные элементы, получаемые мокрым методом, у которых состав слоя Cu_xS отвечает $x = 1,98$, непосредственно после изготовления имеют низкую диффузионную длину носителей ($\sim 0,1$ мкм) и высокую скорость поверхностной рекомбинации ($10^6 \ldots 10^7$ см/с). На основании измерений тока, наведенного электронным лучом, Оукс и др. [71] сделали вывод о том, что при составе слоя Cu_xS, близком к стехиометрическому, диффузионная длина оказывается большей ($\geqslant 0,4$ мкм), чем в слоях с нарушенной стехиометрией ($\sim 0,1$ мкм). Значения

диффузионной длины носителей в слое Cu_2S, найденные Седоном и др. [13, 14] в экспериментах со сканирующим лазерным лучом, равны ~0,2 мкм.

4.4.4 Емкостные измерения

В ходе исследований свойств гетероперехода Cu_2S—CdS проводились многочисленные измерения емкостных характеристик тонкопленочных солнечных элементов [20, 24, 29, 42, 56, 58, 59, 64, 68, 74—78]. Вольт-фарадные характеристики элементов, не подвергавшихся термообработке, представленные в виде зависимости C^{-2} от V, обычно имеют форму прямых линий, что свидетельствует о наличии резкого гетероперехода. По величине отрезков, отсекаемых ими на оси напряжений, можно определить значения диффузионного потенциала V_D. Термообработка приводит к существенному изменению вольт-фарадных характеристик, обусловленному теми же эффектами, которые оказывают влияние на вольт-амперные характеристики и спектральную чувствительность элементов (этот вопрос будет обсуждаться ниже). Графики зависимости C^{-2} от V элементов, прошедших термообработку, всегда содержат два линейных участка. Область плавного изменения величины C^{-2} простирается от высоких обратных напряжений смещения до значений прямого напряжения, составляющих несколько десятых долей вольта. При дальнейшем повышении напряжения, приложенного в прямом направлении, наклон кривой резко увеличивается и происходит ее пересечение с осью абсцисс. Типичная зависимость C^{-2} от V для солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS показана на рис. 4.9, *а*.

Увеличение емкости солнечных элементов при наличии освещения и нулевом напряжении смещения связано с уменьшением ширины слоя, обедненного носителями заряда. При освещении элементов плотность пространственного заряда повышается. На графике спектральной зависимости емкости освещенного элемента положение областей спада и резкого увеличения емкости соответствует примерно тем же длинам волн, при которых наблюдаются гашение и рост фототока.

Анализируя зависимости C^{-2} от V солнечных элементов, изготовленных методом пульверизации с последующим пиролизом, Дас и др. [74] установили, что концентрация носителей вблизи перехода составляет около $1{,}5 \cdot 10^{15}$ $см^{-3}$, а в объеме CdS — 10^{18} $см^{-3}$. Согласно расчетам, ширина обедненного слоя равна ~0,9 мкм. В солнечных элементах, полученных с помощью вакуумного испарения, значения концентрации носителей вблизи перехода и в объеме CdS равны соответственно $3{,}5 \cdot 10^{16}$ и $3 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$, а ширина обедненного слоя составляет 0,12 мкм. Значения диффузионного потенциала для элементов, создаваемых методами пульверизации с последующим пиролизом и

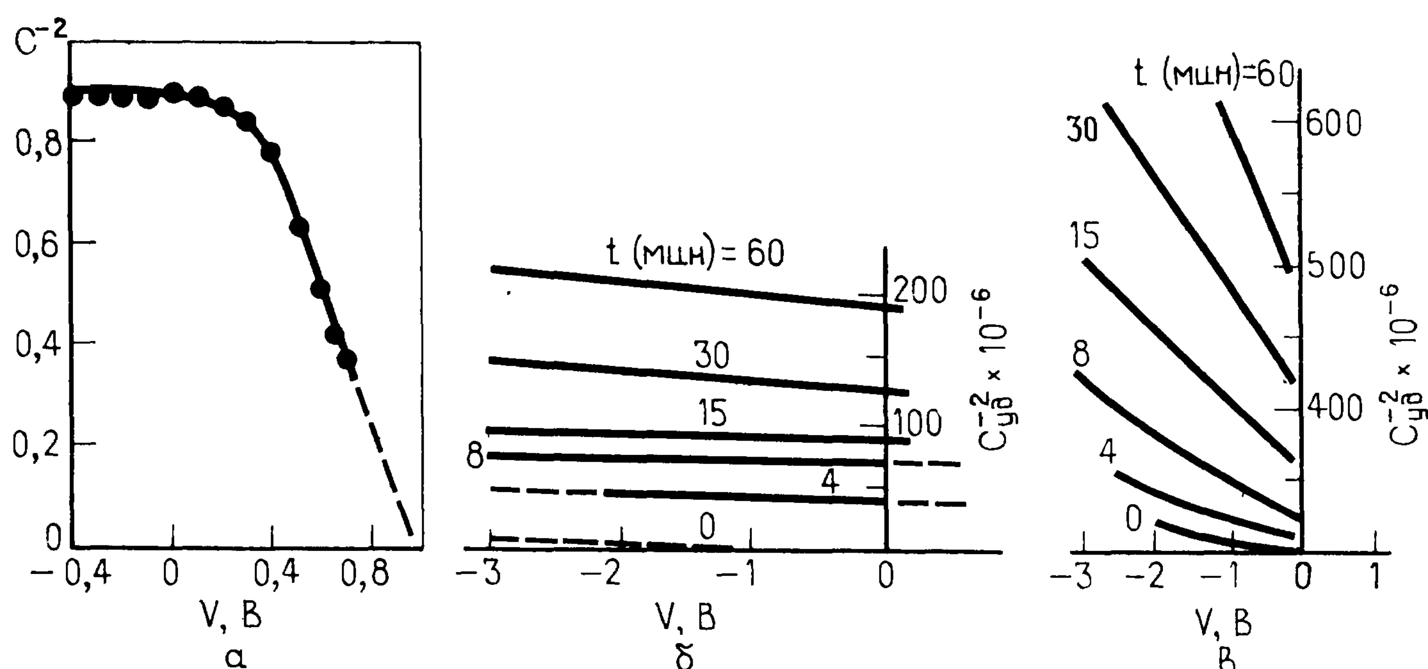


Рис. 4.9. Зависимость C^{-2} солнечного элемента на основе Cu_2S—CdS, изготовленного методом пульверизации, от напряжения смещения V (емкость C измерена в нФ) (*а*) [74]; кривые зависимости $C_{уд}^{-2}$ солнечных элементов со структурой Cu_2S—CdS, полученных методом вакуумного испарения, с нетравленым (*б*) и травленым (*в*) слоями CdS, от напряжения смещения V при различной продолжительности t термообработки (удельная емкость $C_{уд}$ измерена в $Ф/м^2$) [76].

вакуумного испарения, равны 0,96 В и 0,87 В. У солнечных элементов, изготовленных Сингхом [29] посредством пульверизации, ширина обедненного слоя при отсутствии освещения составляет 0,74 мкм, а при воздействии светового потока, отвечающего условиям АМ1, — 0,23 мкм. Плотность пространственного заряда в этих элементах изменяется от $1{,}4 \cdot 10^{15}$ $см^{-3}$ (в темноте) до $1{,}2 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$ (при освещении), а расчетное значение диффузионного потенциала равно 0,8 В. После дополнительной термообработки темновая плотность пространственного заряда повышается до $2{,}4 \cdot 10^{15}$ $см^{-3}$. Согласно результатам измерений Холла и Сингха [75], тонкопленочные элементы, изготовленные методом вакуумного испарения в сочетании с мокрым химическим процессом, после термообработки на воздухе при температуре 240 °С в течение 45 с имеют плотность пространственного заряда $8{,}9 \cdot 10^{19}$ $см^{-3}$, которая уменьшается до $2{,}5 \cdot 10^{19}$ $см^{-3}$ после пятиминутной термообработки. Авторы отмечают, что по мере увеличения продолжительности термообработки до 15 мин точка пересечения экстраполированной зависимости C^{-2} от V с осью напряжений удаляется от начала координат. При длительности отжига, превышающей 15 мин, емкость перестает зависеть от напряжения, что делает невозможным определение плотности пространственного заряда.

Пфистерер и др. [68] установили, что в неотожженных солнечных элементах на основе Cu_2S—CdS с плоским переходом (у которых слой CdS не подвергался травлению) создаваемых методом вакуумного испарения в сочетании с мокрым процес-

сом, концентрация носителей достигает $1 \cdot 10^{17} \ldots 1,5 \times 10^{18}$ см$^{-3}$. При увеличении продолжительности термообработки графики зависимости C^{-2} от V смещаются относительно друг друга, а их наклон незначительно возрастает (см. рис. 4.9, *б*). У элементов с непланарным переходом (с протравленным слоем CdS) этот эффект, как показано на рис. 4.9, *в*, выражен более ярко. Андерсон и Джонат [58] сообщали, что ширина слоя пространственного заряда насыщается на уровне ~0,48 мкм; это значение с достаточно высокой степенью точности совпадает с толщиной (0,5 мкм) нелегированного высокоомного слоя CdS в полученных авторами методом ионного распыления солнечных элементах со структурой Cu_2S — CdS (нелегированный слой) — CdS (слой, легированный индием). Согласно данным Мартинуцци и др. [56], в элементах, изготовленных методом пульверизации с последующим пиролизом, ширина обедненного слоя равна ~2 мкм, а концентрация доноров составляет $10^{14} \ldots 10^{15}$ см$^{-3}$ — внутри слоя CdS и $10^{15} \ldots 10^{16}$ см$^{-3}$ — у поверхности раздела.

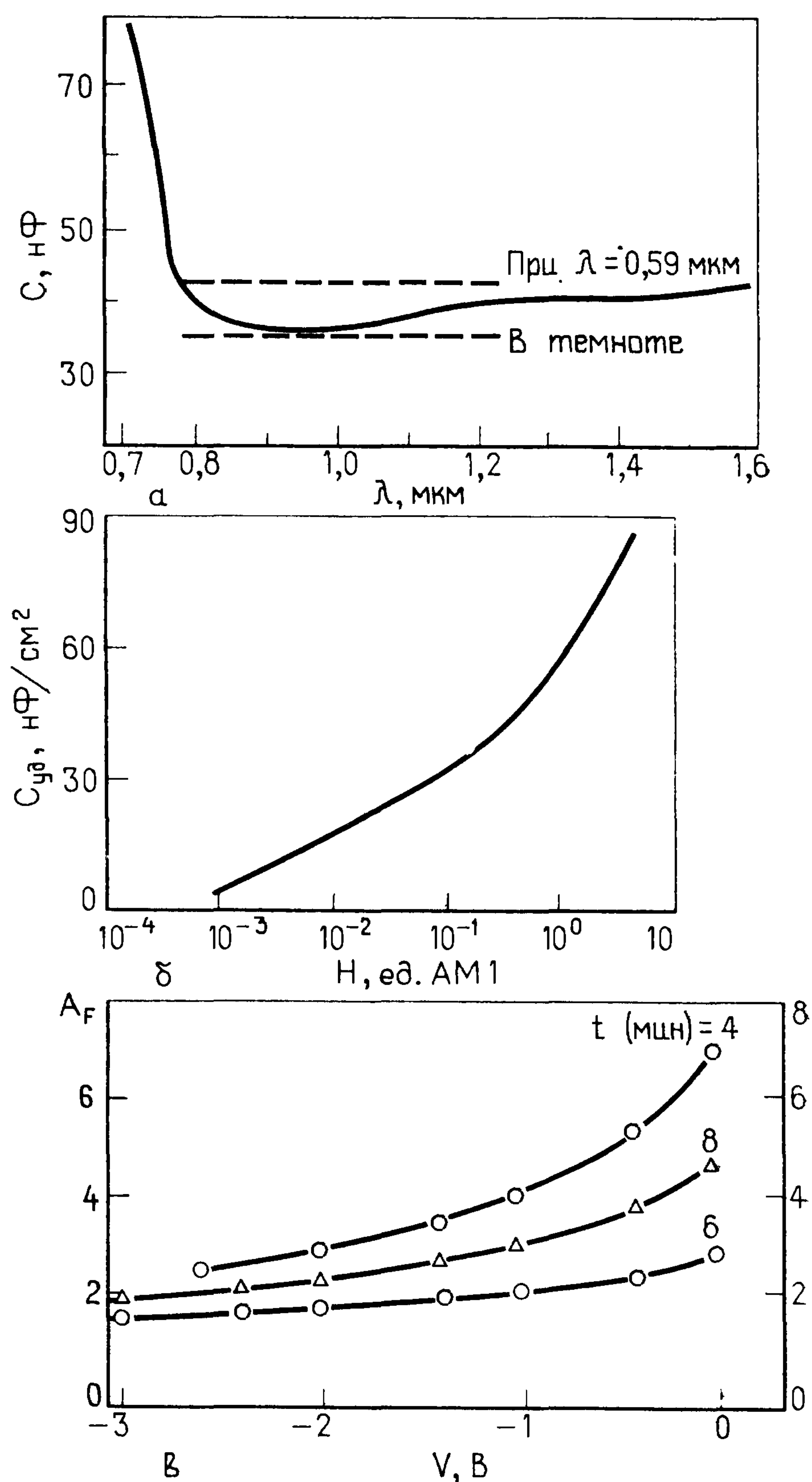


Рис. 4.10. Спектральная зависимость емкости C тонкопленочного солнечного элемента на основе Cu_2S—CdS (*а*), зависимость его удельной емкости $C_{уд}$ от интенсивности излучения H (*б*) [65, 79] и кривые зависимости коэффициента увеличения A_F площади перехода от обратного напряжения смещения V при различной продолжительности термообработки (*в*) [76].

Аналогичные результаты получены сотрудниками университета шт. Делавэр [42, 64]. Как показали расчеты, плотность пространственного заряда изменяется от $5 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ (у поверхности раздела) до значения порядка 10^{17} см$^{-3}$ (в объеме слоя CdS). При наличии освещения плотность пространственного заряда вблизи поверхности раздела возрастает до $1,4 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$, а после термообработки ее значение уменьшается до $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$.

Ширина слоя пространственного заряда в результате отжига увеличивается с 0,1 до 0,5 мкм. Спектральная характеристика емкости освещенного элемента, показанная на рис. 4.10, *а*, содержит области спада и резкого повышения емкости. Зависимость емкости от интенсивности излучения представлена на рис. 4.10, *б*. При вариациях интенсивности света наблюдается плавное изменение емкости, причем при низких уровнях освещенности она становится сравнимой по величине с емкостью неосвещенного элемента [64].

Для интерпретации вольт-фарадных характеристик некоторые авторы использовали модель элемента с компенсированной областью вблизи границы раздела, образующейся в процессе термообработки вследствие диффузии меди в сульфид кадмия. Неотожженные элементы имеют линейную зависимость C^{-2} от V, характерную для резкого гетероперехода. Поскольку Cu_2S по своим свойствам приближается к вырожденным полупроводникам, можно считать, что падение напряжения происходит главным образом в обедненном носителями слое пленки CdS. При благоприятных условиях термообработки, обеспечивающих высокую степень компенсации материала, ширина обедненного слоя увеличивается, в результате чего график зависимости C^{-2} от V смещается параллельно исходной кривой. В соответствии с уравнением (1.7) величину C^{-2} можно представить в виде суммы нескольких слагаемых, одно из которых зависит от напряжения.

Концентрация N_D легирующей примеси находится расчетным путем из слагаемого, в которое в качестве переменной величины входит напряжение, другие же слагаемые, не зависящие от напряжения и определяющие величину указанного сдвига вольт-фарадной характеристики, позволяют вычислить значение произведения $N_A d^2$, где d — расстояние между поверхностью раздела и наиболее удаленным от нее краем компенсированного слоя, а N_A — концентрация акцепторов. При очень высоких значениях N_A образуется гомогенный *p*—*n*-переход в слое CdS, а при очень низкой концентрации акцепторов обедненный слой содержится внутри компенсированной области. Для двух рассмотренных предельных случаев зависимости C^{-2} от V совпадают, и если провести их линейную экстраполяцию, то соответствующие кривые пересекут ось напряжений в точке $V = V_D$. При непланарной форме перехода в уравнение, с помощью которого определяется емкость, необходимо ввести коэффициент увеличения площади перехода. У солнечных элементов с большой площадью перехода (вследствие травления слоя CdS) [76] помимо сдвига графика зависимости C^{-2} от V происходит изменение его наклона, которое связано с вариациями коэффициента увеличения площади перехода вследствие того, что край области пространственного заряда приобретает более гладкую форму [75, 76].

Как показано на рис. 4.9, *в*, коэффициент увеличения площади перехода снижается при повышении продолжительности термообработки и возрастании обратного напряжения смещения [76]. Наличие высокой плотности заряда на границе раздела и низкого диффузионного потенциала можно объяснить исходя из предположения о существовании в области перехода сильно заряженного тонкого слоя, который образуется вследствие значительного несоответствия параметров кристаллических решеток Cu_2S и CdS [29].

Для описания емкостных характеристик солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS (при освещении и в темновых условиях) Ротворф [42] предложил другую физическую модель, согласно которой в запрещенной зоне CdS имеются глубокие энергетические уровни. Данные о их наличии получены с помощью измерений характеристик элементов методом емкостной спектроскопии глубоких уровней (см. гл. 1). При определенном напряжении, приложенном в прямом направлении, область, обедненная носителями заряда, отсутствует. При более низких напряжениях смещения электроны уходят из области толщиной W, благодаря чему в слое CdS образуется потенциальный барьер высотой $V_D—V$. Если для результирующей концентрации доноров ввести обозначение N_D^* ($N_D^* = N_D - N_A$), то

$$W = [2(V_D - V)\,\varepsilon_s/qN_D^*]^{1/2},$$
$$C^{-2} = 2q(V_D - V)/\varepsilon_s N_D^*.$$

Здесь ε_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника, а q — заряд электрона. При дальнейшем уменьшении напряжения уровень Ферми в области перехода занимает более низкое положение по сравнению с глубокими энергетическими уровнями. Ионизация этих уровней вызывает дополнительное падение напряжения, но не приводит к расширению области пространственного заряда. При еще более низком напряжении смещения ширина области пространственного заряда изменяется незначительно и график зависимости C^{-2} от V имеет малый угол наклона.

Считается, что под влиянием термообработки происходит повышение концентрации глубоких уровней, а не расширение области пространственного заряда. Увеличение количества глубоких уровней приводит к более сильной компенсации мелких примесных уровней и, следовательно, к понижению N_D^*. В этом случае в процессе уменьшения напряжения смещения свободные носители заряда должны покинуть более значительную часть слоя CdS, прежде чем начнется ионизация глубоких уровней, что и является причиной расширения обедненного слоя.

В рамках данной модели особенности емкостных характеристик освещенных элементов объясняются влиянием процесса

ионизации глубоких уровней. Однако следует иметь в виду, что под действием света может происходить ионизация значительно более глубоких уровней. При освещении элементов ионизированные глубокие уровни обеспечивают дополнительный объемный заряд, способствующий поддержанию разности потенциалов на переходе, что приводит к уменьшению ширины области пространственного заряда, создаваемого мелкими донорными уровнями, и увеличению измеряемых значений емкости. Характерные черты спектральной зависимости емкости (см. рис. 4.10) и, в частности, эффекты ее спада и резкого возрастания связаны с ионизацией глубоких уровней и обратным процессом — захватом носителей, которые происходят при воздействии излучения с разной длиной волны.

4.4.5 Анализ вольт-амперных характеристик

Дас и др. [74] исследовали влияние температуры на вольт-амперные характеристики тонкопленочных солнечных элементов со структурой Cu_2S—CdS, изготовляемых методом вакуумного испарения в сочетании с химической реакцией в твердой фазе, и установили, что на графиках зависимости $\lg(I'+I_L)$ от V при всех рассмотренных значениях температуры отчетливо видны два участка с различным наклоном. При повышенных напряжениях данная зависимость характеризуется диодным коэффициентом $n=1$, тогда как области пониженных напряжений соответствует $n=2$. Высота барьера, найденная расчетным путем для диода с $n=1$ при наличии рекомбинации на границе раздела, составляет 0,98 эВ, а плотность тока насыщения J_s равна $\sim 7\cdot 10^{-9}$ мА/см^2. Для величины J_{s0} получено значение $\sim 8\cdot 10^8$ мА/см^2, и с помощью соотношения $J_{s0}\approx qN_cS_I$ (N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости CdS, S_I — скорость рекомбинации на границе раздела) вычислено значение S_I, составившее $\sim 2\cdot 10^6$ см/с. При низких напряжениях преобладает рекомбинационно-генерационный механизм протекания тока в обедненном слое. Согласно результатам Мартинуцци и Маллема [80], в солнечных элементах, создаваемых методом вакуумного испарения в сочетании с мокрым процессом, для плотностей темнового прямого J_f и обратного J_r токов справедливы соотношения $J_f=C_{\exp}(\beta V+\gamma T)$ и $J_r=-CV_{\exp}[-\lambda(V_D-V)^{-1/2}]$. Здесь C — постоянная величина, β и γ — параметры, практически не зависящие соответственно от температуры T и напряжения V, а λ представляет собой функцию T. Наличие экспоненциальной зависимости J_f и J_r от T, линейный характер изменения $\ln J_r$ при вариациях $(V_D-V)^{-1/2}$, а также существование слабо выраженной зависимости величины $d(\ln J_f)/dV$ от T позволяют предположить, что реализуется процесс многоступенчатого туннелирования носителей, причем число совершаемых ими тун-

нельных переходов при протекании прямого тока составляет 50...80, а при прохождении обратного тока — $10^3 \ldots 5 \cdot 10^5$. Хэдли и Филлипс [60] измерили зависимость напряжения холостого хода элементов, изготовленных таким же способом, от интенсивности излучения и исследовали влияние температуры на их вольт-амперные характеристики. Авторы установили, что существуют два механизма протекания тока, которым отвечают значения диодного коэффициента $n=1$ (в области высоких напряжений) и $n=2$ (в области низких напряжений). Все высокоэффективные солнечные элементы и элементы, облучаемые световым потоком интенсивностью 10...100 мВт/см², имеют диодный коэффициент, равный единице. При более низких уровнях интенсивности излучения диодный коэффициент принимает значение $n=2$, и вследствие этого уменьшается коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики. При $n=1$ плотность обратного тока насыщения J_s связана с температурой экспоненциальной зависимостью, анализ которой показывает, что высота барьера в области перехода примерно равна 0,9 эВ. В элементах с диодным коэффициентом $n=2$ высота барьера составляет около 0,4 эВ. Для тонкопленочных солнечных элементов, создаваемых методом вакуумного испарения в сочетании с мокрым процессом, Сторти и Кулик [78] получили значения высоты барьера в интервале 0,86...0,94 эВ при $J_{s0}=3{,}2 \cdot 10^7 \ldots 3{,}7 \cdot 10^8$ мА/см².

При исследовании элементов, изготовленных методом пульверизации с последующим пиролизом, Дас и др. [74] обнаружили существование в области температур 300...333 К двух механизмов протекания тока и установили, что значениям $n=1$ и $J_s \approx 10^{-9}$ мА/см² соответствует высота барьера ~0,86 эВ. Аналогичные результаты получил Сингх [29], сообщавший о том, что на графике зависимости $\lg(J+J_L)$ от V можно выделить два линейных участка, причем при высоких напряжениях угол наклона прямой практически не зависит от температуры, а в области низких напряжений он слабо меняется при вариациях температуры. Граничное напряжение, разделяющее эти две области, определяется температурой элемента, однако во всех случаях оно оказывается более низким по сравнению с напряжением, отвечающим максимальной мощности. При наличии освещения и температурах —66...+25 °С протекание прямого тока обусловлено в основном многоступенчатым туннельно-рекомбинационным процессом. Изучая вольт-амперные характеристики тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S и CdS (с неоднородным профилем легирования), полученных методом пульверизации в сочетании с мокрым процессом, Мартинуцци и др. [56] пришли к выводу о том, что преобладающим механизмом протекания тока является многоступенчатое туннелирование.

Согласно сообщению Андерсона и Джоната [58], прямые вольт-амперные характеристики тонкопленочных солнечных

элементов со структурой Cu_2S—CdS, изготовляемых методом ионного распыления, отличаются от характеристик элементов, создаваемых с помощью вакуумного испарения или пульверизации, и их можно интерпретировать исходя из предположения, что протекание тока ограничено пространственным зарядом.

4.5 Влияние различных способов обработки и свойств используемых материалов на характеристики элементов

В данном разделе будет рассмотрено влияние на характеристики тонкопленочных солнечных элементов с гетеропереходом Cu_2S—CdS различных способов обработки и свойств применяемых в них материалов, в том числе термообработки [3, 42, 53, 78, 81—87], состава Cu_xS [52, 53, 67, 70, 88—91], удельного сопротивления [93] и концентрации легирующей примеси [3, 79, 89, 91, 94] в CdS, состава сплава $Zn_xCd_{1-x}S$ [7, 19, 22, 28, 38, 40, 59, 74, 79, 95—97] и микроструктуры слоев [3, 13, 26, 27, 42, 44, 45, 48, 63, 64, 78, 90, 99—101].

4.5.1 Термообработка

Ранее отмечалось, что выходные характеристики солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS удается улучшить с помощью определенных видов термообработки. Этот процесс может осуществляться в вакууме при температуре 190...200 °C и завершаться продолжительным прогревом элементов в атмосфере водорода. Термообработку проводят также в тлеющем разряде, возбуждаемом в водороде, а затем элементы прогревают на воздухе. В других случаях элементы отжигают на воздухе после нанесения тонкого слоя меди на поверхность Cu_xS или же просто прогревают в обычных атмосферных условиях. Непосредственно после изготовления солнечные элементы обладают характеристиками, близкими к омическим, и имеют низкие значения напряжения холостого хода, тока короткого замыкания и коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики. В процессе термообработки улучшаются фотоэлектрические параметры элементов и, как показано на рис. 4.11, более четко проявляются выпрямляющие свойства перехода.

Высказывались различные предположения о причинах изменений, происходящих в элементах. Ротворф [42] полагает, что непосредственно после изготовления солнечные элементы содержат слой некомпенсированного сульфида кадмия и пленку Cu_2S, состав которой незначительно отличается от стехиометрического. Вследствие этого элементы имеют узкую область пространственного заряда [102], к тому же ионизация под действием света глубо-

ких уровней, расположенных вблизи перехода, способствует еще большему уменьшению ее ширины. Туннельные переходы носителей на энергетические уровни в области границы раздела приводят к понижению эффективной высоты барьера и, следовательно, уменьшению напряжения холостого хода. При термообработке молекулы кислорода и поступающие из Cu_2S атомы меди достигают области пространственного заряда и образуют в CdS компенсирующие акцепторные уровни, в результате чего эта область расширяется. Благодаря данному эффекту уменьшается вероятность туннелирования носителей, увеличивается эффективная высота барьера и повышается напряжение холостого хода. Формирующийся на поверхности Cu_xS слой Cu_2O или CuO снижает скорость рекомбинации носителей, что приводит к возрастанию фототока. Уменьшение фототока элементов (при неизменном значении V_{oc}), наблюдаемое при чрезмерном нагреве, объясняется либо ослаблением электрического поля на границе раздела вследствие перекомпенсации и значительного расширения области пространственного заряда, либо изменением фазового состояния Cu_xS из-за дефицита меди. Несоответствие параметров кристаллических решеток Cu_2S и CdS является причиной появления механических напряжений в области границы раздела, а также упругих напряжений, простирающихся в объем структуры, под влиянием которых образуются энергетические уровни в запрещенной зоне. Объемные механические напряжения, по-видимому, компенсируются полями упругих напряжений дислокаций, возникающих в области границы раздела в процессе термообработки.

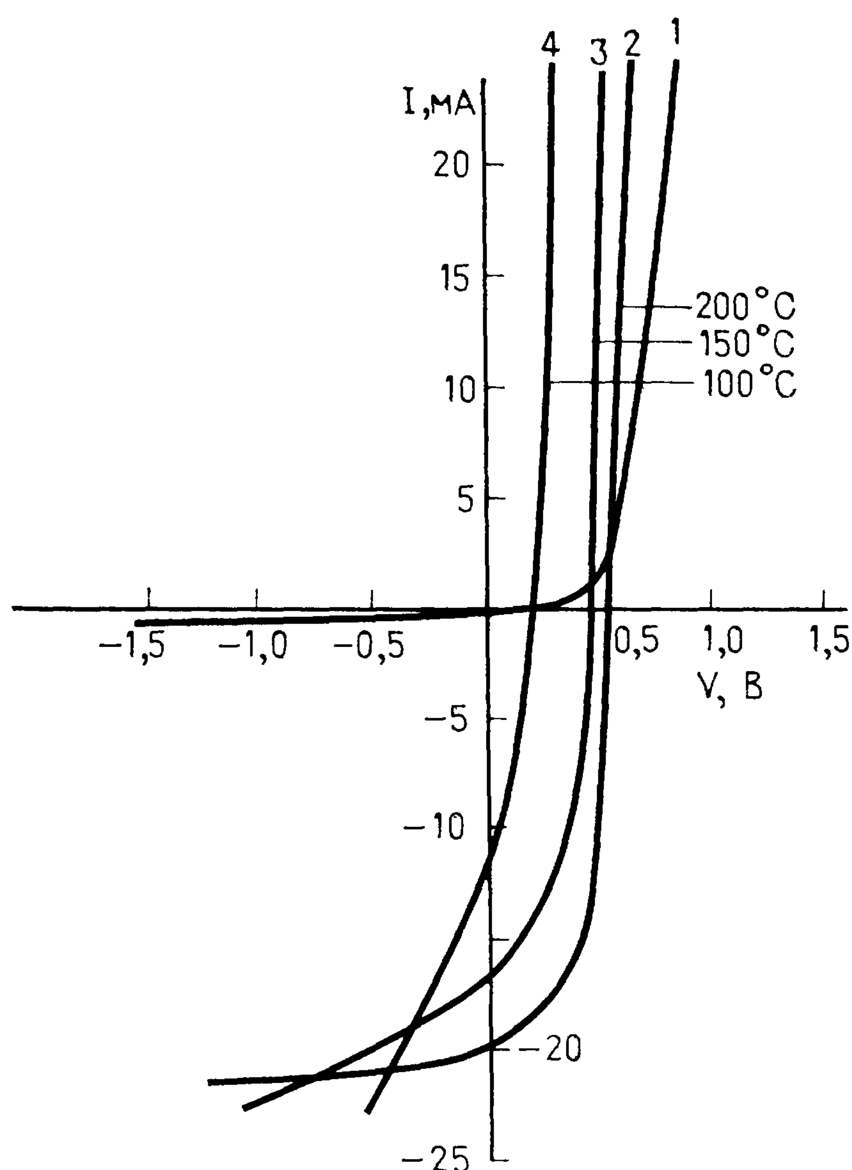


Рис. 4.11. Изменение формы вольт-амперных характеристик тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S — CdS в процессе термообработки. *1* — темновая характеристика, *2—4* — световые характеристики.

Дивейни и др. [87] считают, что термообработка элементов в течение 1 ч при температуре 190 °С и давлении ~27 Па, а затем в течение 2 ч при температуре 170 °С в атмосфере водорода (такой режим используется при осуществлении крепления

контактной сетки методом прокатки) и их последующий прогрев при более низкой температуре обеспечивают условия для восстановления ранее образовавшихся оксидов меди. Появление при этом свободных атомов Cu, улучшающих стехиометрию слоя Cu_xS, является основным положительным эффектом такой термообработки. При составах Cu_xS, близких к стехиометрическому, возрастает диффузионная длина неосновных носителей [78] и вследствие этого повышается эффективность их собирания. Увеличению фототока элементов способствует также сплавление Zn и Cu в процессе термообработки, сопровождающееся образованием высокоотражающего слоя α-фазы латуни, благодаря которому возможно повторное прохождение света через слой Cu_2S. Под влиянием последнего эффекта фототок возрастает примерно на 15 %.

Согласно данным Пфистерера и др. [53], оксидный слой элементов состоит из Cu_2O и не содержит CuO. Авторами не обнаружено также присутствия $CuSO_4$. Полагают, что Cu_2O формируется только при наличии свободных атомов меди, источниками которых могут служить осаждаемая пленка Cu или сульфид меди (поскольку при термообработке в тлеющем разряде, возбуждаемом в водороде, возможно восстановление Cu_xS). Авторами работ [53, 83] отмечены следующие характерные особенности элементов непосредственно после их изготовления и термообработки: 1) нестехиометричность состава Cu_xS и высокая скорость поверхностной рекомбинации (по завершении мокрого химического процесса); 2) улучшенная стехиометрия сульфида меди при сохранении низкой эффективности элементов вследствие образования на их поверхности барьера Шоттки Cu—Cu_2S (после нанесения пленки Cu или термообработки в тлеющем разряде в атмосфере водорода); 3) наличие окна из Cu_2O, способствующего снижению скорости поверхностной рекомбинации, и близкий к стехиометрическому состав сульфида меди, обеспечивающий высокие значения диффузионной длины электронов (при оптимальных условиях термообработки на воздухе); 4) наличие слоя Cu_xO $(1<x<2)$, вызывающего повышение скорости поверхностной рекомбинации, и низкие значения диффузионной длины электронов из-за нарушения стехиометрии Cu_xS (в результате перегрева элементов или при продолжительной выдержке в кислородсодержащей атмосфере).

Лоферски и др. [85] высказали предположение, что в результате термообработки на поверхности Cu_xS образуется широкозонный слой окна из $Cu_xS_yO_{1-y}$. Акрамов и др. [84] наблюдали увеличение тока короткого замыкания и напряжения холостого хода при термообработке элементов на воздухе. Значения коэффициента выпрямления, найденные из темновых вольт-амперных характеристик, увеличиваются в результате термообработки с 10^2 до 10^3, а шунтирующее сопротивление возрастает

в 2...5 раз. По мнению авторов работы [84], содержащиеся в неотожженных элементах микрокластеры меди могут закорачивать переход. Диффузия меди в процессе термообработки приводит к разрушению кластеров, образующих шунтирующие каналы. Амит [102] предполагает, что закорачивание перехода вызывают тонкие слои Cu_2S, образующиеся вдоль границ зерен. Под действием термообработки эти слои разрушаются, в результате чего каналы для протекания шунтирующего тока исчезают. Акрамов и др. [84], Касвелл и Вудс [86], а также Амит [102] наблюдали увеличение ширины области пространственного заряда в CdS у элементов, прошедших термообработку. Акрамов и др. [84] считают, что расширение компенсированной области в слое CdS способствует более полному поглощению падающего излучения и повышению эффективности собирания неосновных носителей заряда, что приводит к увеличению фототока. Чувствительность элементов в длинноволновой области спектра при этом существенно возрастает.

Холл [81] отмечает, что наиболее важным следствием термообработки элементов под давлением, осуществляемой в процессе крепления контактной сетки и при последующих технологических операциях, является повышение степени ориентации оси *c* зерен пленки CdS относительно нормали к поверхности подложки и уменьшение ширины области, ограничиваемой кривой распределения угла отклонения этой оси от нормали. Холлом установлено, что непосредственно после изготовления элементов мокрым методом ось *c* зерен отклонена от нормали в среднем на 19°, причем кривая распределения угла отклонения оси *c* относительно средней величины имеет гладкую форму, а полуширина распределения на уровне, соответствующем половине максимума, составляет 10...12°. После термообработки под давлением при создании контактов направление преимущественной ориентации оси *c* совпадает с нормалью к поверхности подложки. В результате последующей продолжительной термообработки кривая распределения угла отклонения оси *c* относительно нормали приобретает резкую форму, а полуширина распределения на уровне половины максимума уменьшается примерно до 3°.

4.5.2 Состав Cu_xS

Экспериментальные данные показывают, что слоевое сопротивление пленок Cu_xS и ток короткого замыкания элементов значительно изменяются при вариациях состава Cu_xS. Этот вывод наглядно подтверждает приведенная на рис. 4.12, *а* зависимость тока короткого замыкания I_{sc} от состава Cu_xS в диапазоне $1{,}9<x<2{,}0$ [88, 89]. Палц и др. [89] сообщали, что наиболее высокий коэффициент собирания носителей имеют эле-

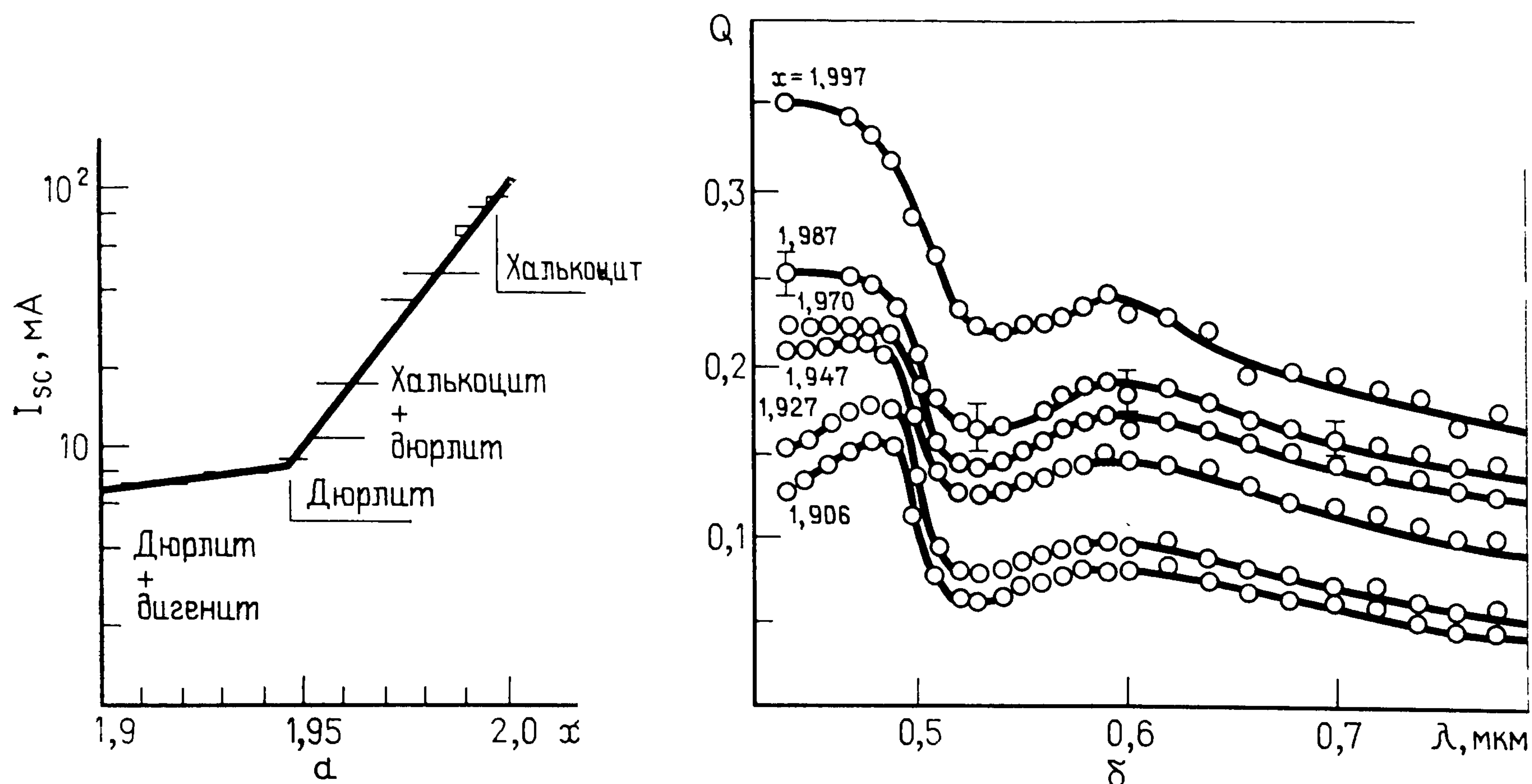


Рис. 4.12. Влияние состава слоя Cu_xS на ток короткого замыкания I_{sc} (*а*) [89] и коэффициент собирания Q носителей (*б*) [92] в солнечных элементах со структурой Cu_xS—CdS.

менты, в которых используется орторомбический халькоцит Cu_2S. В том случае, когда образуются фазы Cu_xS, обедненные медью, уменьшение коэффициента собирания носителей приводит к снижению I_{sc}. Накаяма и др. [103] показали, что относительное значение КПД солнечных элементов на основе Cu_xS—CdS зависит от состава Cu_xS следующим образом: если за 100 % принять КПД элементов со слоем Cu_2S, то $Cu_{1,96}S$ соответствует КПД 60 %, $Cu_{1,8}S$ — 10 % и CuS — 5 %. Аналогичные результаты получены и другими исследователями [53, 91].

Виет и Каталано [92] измерили спектральные зависимости тока короткого замыкания солнечных элементов на основе Cu_xS—CdS при значениях x в интервале $1,9<x<2,0$. Результаты этих авторов представлены на рис. 4.12, *б*. Сравнение экспериментальных данных с теоретическими позволяет сделать вывод о том, что ослабление чувствительности элементов при уменьшении x вызвано главным образом снижением диффузионной длины неосновных носителей в Cu_xS. Почти параллельное смещение вниз кривых чувствительности в спектральном диапазоне 0,6...0,8 мкм при уменьшении x связано, вероятно, с понижением коэффициента поглощения света. Результаты Дилмана [90] свидетельствуют о том, что диффузионная длина неосновных носителей не превышает 5 нм во всех фазах Cu_xS, за исключением халькоцита, в котором диффузионная длина электронов $L_e \approx 35$ нм в направлении, перпендикулярном оси c, и $L_e \approx 90$ нм в направлении, образующем с осью c угол 35°. Согласно выводам автора, только халькоцит имеет приемлемую

диффузионную длину неосновных носителей, причем значение L_e максимально в направлении, параллельном оси c. Установлено также, что халькоцит обладает более высоким коэффициентом поглощения света по сравнению с другими фазами сульфида меди и его значение максимально в направлении, параллельном оси c, которая была направлена перпендикулярно поверхности подложки в исследованных образцах.

Некоторые авторы [42] объясняют наличие зависимости диффузионной длины электронов в Cu_xS от состава вещества влиянием концентрации дырок, которая определяется количеством вакансий меди. Если предположить, что преобладающим рекомбинационным процессом является оже-рекомбинация, то при концентрации дырок, равной p, время жизни электронов, соответствующее этому процессу, $\tau \sim p^{-1}$. Выражение для диффузионной длины электронов имеет вид

$$L_e = (\mu kT\tau/q)^{1/2} \sim (\mu kT/pq)^{1/2}.$$

Зависимость слоевого сопротивления пленки Cu_xS от p определяется соотношением

$$R = \rho/d = (q\mu_p pd)^{-1}.$$

Здесь d — толщина пленки Cu_xS. Таким образом, если $I_{sc} \sim L_e$ (при $L_e < d$), то $I_{sc} \sim R^{1/2}$. Как показали измерения, такой характер зависимости I_{sc} от R наблюдается в широком диапазоне составов.

Приведенные выше результаты не согласуются с данными Мозеса и Вассермана [67], не обнаружившими взаимосвязи между измеренными значениями L_e и составом слоя Cu_xS. Изменения вольт-амперных характеристик и спектральной чувствительности элементов, вызываемые термообработкой, эти авторы объясняют вариациями напряженности электрического поля в области перехода. Результаты, полученные в лаборатории авторов книги, показывают, что при значениях КПД солнечных элементов, равных 3...4 %, влияние состава Cu_xS на КПД и другие фотоэлектрические параметры незначительно и что четкую зависимость между I_{sc} и x установить невозможно.

4.5.3 Удельное сопротивление CdS

Мареком [93] измерены различные параметры перехода в солнечных элементах на основе Cu_2S—CdS при концентрации носителей в базовом слое (CdS), изменяющейся от $3 \cdot 10^{16}$ до $4 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ в зависимости от концентрации «замороженных» дефектов, образующих донорные уровни. Эти дефекты, препятствующие диффузии Cu и CdS, оказывают также влияние на ширину обедненного слоя. При повышенной концентрации носителей в CdS происходит более сильная компенсация материала

атомами Cu, а протекание тока обусловливается в основном рекомбинационными процессами. При низких концентрациях носителей преобладающим механизмом протекания тока в освещенных элементах является туннелирование носителей при участии рекомбинационных центров. Подтверждением этих результатов служит уменьшение обратного тока насыщения и возрастание значений параметра $\alpha=(1/nkT)$ при увеличении концентрации носителей.

Ротворф [42] отмечает, что при наличии низкоомного слоя CdS возможно ослабление поля в переходе, отрицательно сказывающееся на процессе собирания носителей заряда.

4.5.4 Легирование

Буньо и др. [104] исследовали пленки Cu_xS, легированные кадмием, цинком и индием, и установили, что параметр x возрастает прямо пропорционально числу атомов примеси, введенных в пленку в процессе ее осаждения. Приближение состава к стехиометрическому сопровождается улучшением электрических свойств.

Анализ экспериментальных данных показывает, что диффузия Cu из Cu_xS в слой CdS после изготовления элементов приводит к превращению халькоцита в другие фазы сульфида меди с пониженным содержанием Cu, в результате чего характеристики элементов резко ухудшаются. Партейн и Берченалл [91] полагают, что стабильность элементов можно повысить путем введения в CdS легирующих примесей, предотвращающих диффузию Cu. Вехт [105] установил, что легирование CdS хлором усиливает диффузию меди. Согласно результатам Вудбери [106], при введении большого количества индия диффузия Ag в CdS ослабляется.

При продолжительной выдержке элементов в условиях, когда к ним приложено напряжение смещения, Палц и др. [89] наблюдали уменьшение не только тока короткого замыкания, но и коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики. Снижение выходных параметров элементов связано с уменьшением шунтирующего сопротивления вследствие электрохимического разложения Cu_2S (при наличии напряжения смещения или в режиме холостого хода), диффузии Cu и образования включений меди в CdS. Легирование CdS примесями, вид которых точно не установлен, препятствовало выделению меди. В процессе ускоренных испытаний не обнаружено деградации характеристик элементов, содержащих слой легированного сульфида кадмия, в частности, не изменилось шунтирующее сопротивление R_{sh} элементов, тогда как значение R_{sh} нелегированных элементов уменьшилось с 5 до 0,1 кОм. Не наблюдалось также каких-либо изменений вольт-амперных характеристик легированных солнечных элементов, хотя характеристики нелегированных элементов

заметно деградировали. Легирование приводит к уменьшению ширины обедненного слоя, снижению удельного сопротивления CdS и незначительному повышению спектральной чувствительности элементов. Аналогичные результаты получены Луке и др. [107] при исследовании солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS со слоем легированного сульфида кадмия. Проведенные авторами измерения вольт-фарадных характеристик этих элементов показали, что по сравнению с нелегированными элементами ширина области пространственного заряда уменьшилась в 4 раза, концентрация доноров у границы раздела возросла в 16 раз, а концентрация доноров в объеме CdS повысилась в 50 раз. Отношение обратных токов насыщения легированных и нелегированных элементов приблизительно равно отношению соответствующих значений электрической проводимости слоев.

Умаровым и др. [94] исследовано влияние концентрации легирующих примесей (In и Ga) в CdS в диапазоне 10^{12}... ... 10^{17} $см^{-3}$ на фотоэлектрические характеристики тонкопленочных солнечных элементов с гетеропереходом Cu_2S—CdS. Авторами обнаружено существование зависимости напряжения холостого хода V_{oc} и спектральной чувствительности от уровня легирования. Изменения КПД и V_{oc} элементов при вариациях концентрации примесей объясняются различиями в значениях последовательного и шунтирующего сопротивлений, а также обратного тока насыщения. Оптимальная концентрация легирующей примеси, обеспечивающая достижение максимального КПД, лежит в интервале 10^{15}...10^{16} $см^{-3}$. Полученные авторами [94] значения напряжения холостого хода $\sim$0,8 В существенно отличаются от значений 0,5...0,55 В для элементов с нелегированным слоем CdS, приведенных другими авторами. Хилл [3] отмечает, что, хотя легирование индием и способствует снижению удельного сопротивления CdS, выделение In на границах зерен вызывает уменьшение шунтирующего сопротивления, что особенно заметно проявляется в пленках небольшой толщины ($<$5 мкм). Создание структуры, состоящей из низкоомного слоя CdS, легированного $CdCl_2$ (с переменной концентрацией примеси), и верхнего слоя чистого сульфида кадмия, улучшает свойства тыльного контакта и повышает фототок элементов [3]. Бодхрадж и др. [26] сообщали об изготовлении методом пульверизации с последующим пиролизом солнечных элементов со слоем CdS, неоднородно легированным алюминием, обладающих улучшенными фотоэлектрическими параметрами при более высокой стабильности характеристик перехода.

4.5.5 Состав сплава $Zn_xCd_{1-x}S$

Увеличение концентрации цинка в солнечных элементах на основе Cu_2S—$Zn_xCd_{1-x}S$, как правило, приводит к повышению напряжения холостого хода. Однако возрастание V_{oc} сопро-

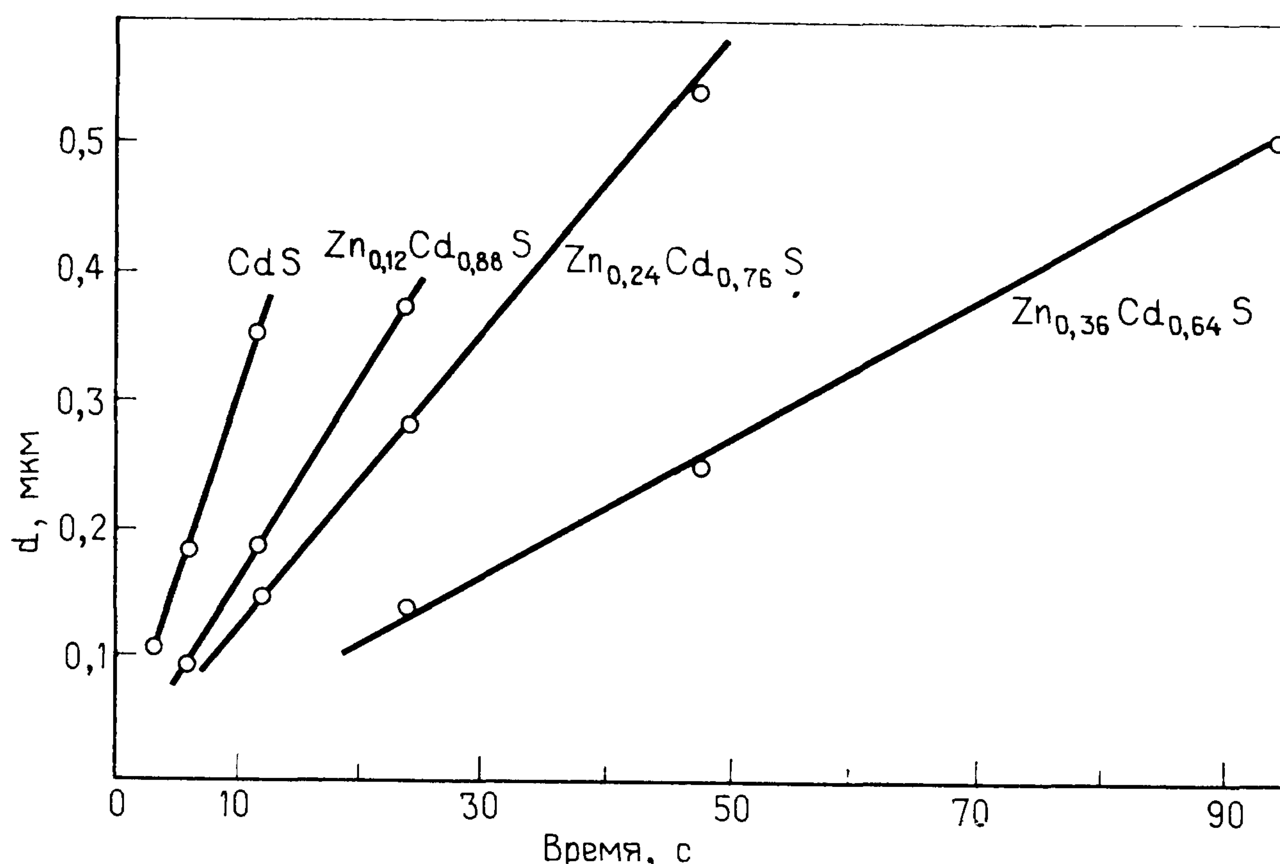


Рис. 4.13. Графики зависимости толщины слоя сульфида меди *d* от продолжительности окунания при различных составах пленок $Zn_xCd_{1-x}S$ [79].

вождается уменьшением тока короткого замыкания и КПД. Бертон и др. [96] установили, что тонкопленочные солнечные элементы со структурой $Cu_2S—Zn_xCd_{1-x}S$, получаемые методом испарения в сочетании с сухим химическим процессом, при относительной концентрации Zn выше 10 % имеют напряжение холостого хода 0,67...0,68 В. При осуществлении мокрого процесса столь высокие значения V_{oc} могут быть достигнуты при концентрации Zn ~40 % (максимальное значение V_{oc} составляет 0,72 В). Плотность тока короткого замыкания элементов обоих типов, приблизительно равная 15 мА/см² в случае использования чистого CdS, уменьшается почти до 1 мА/см² при концентрации Zn выше 35 %. Как показывают измерения, напряжение холостого хода связано с высотой потенциального барьера линейной зависимостью.

В другой работе Бертон и др. [40] отмечают, что пленки $Zn_xCd_{1-x}S$, осаждаемые методом вакуумного испарения из одного источника, неоднородны по составу в направлении, перпендикулярном подложке, поскольку из порошкообразного $Zn_xCd_{1-x}S$ интенсивно испаряется кадмий. Авторы ввели в употребление концентрический двухкамерный испаритель, который обеспечивает более высокую степень однородности пленок и и позволяет регулировать их состав [7]. Бертон и Хенч [95] полагают, что низкие значения тока короткого замыкания элементов на основе $Zn_xCd_{1-x}S$ связаны с неоптимальной толщиной слоя Cu_xS, значительным отклонением состава Cu_xS от стехиометрического и высокой отражательной способностью поверх-

ности элементов, у которых слой CdS не подвергался химическому травлению. Установлено, что при $x<0,2$ последовательное сопротивление остается достаточно низким. Последующие эксперименты [79] показали, что при идентичных условиях процесса формирования пленки Cu_xS ее толщина оказывается более низкой, если в качестве подложки вместо CdS используется слой $Zn_xCd_{1-x}S$. На толщину пленки Cu_xS, как видно из рис. 4.13, значительное влияние оказывает концентрация цинка. Однако даже при составе Cu_xS, близком к стехиометрическому, и при создании пленок Cu_xS, сравнимых по толщине с пленками, получаемыми на поверхности CdS, солнечные элементы на основе $Zn_xCd_{1-x}S$ имеют пониженные значения тока короткого замыкания. Эти результаты приводят к выводу о том, что снижение эффективности собирания носителей в элементах на основе $Zn_xCd_{1-x}S$ вызвано ослаблением электрического поля в области перехода вследствие высокого удельного сопротивления слоев $Zn_xCd_{1-x}S$. Легирование $Zn_xCd_{1-x}S$ индием способствует уменьшению удельного сопротивления, однако не обеспечивает ожидаемого прироста тока. Недавно Холлом и др. [7] изготовлены солнечные элементы на основе $Zn_xCd_{1-x}S$ с высокой плотностью тока короткого замыкания (значения J_{sc}, приведенные к интенсивности излучения 100 мВт/см^2, составляют 22...26 мА/см^2), сравнимой с J_{sc} лучших элементов аналогичной конструкции на основе чистого сульфида кадмия. Однако точно не установлено, какие именно усовершенствования в технологии изготовления элементов обеспечили достижение столь высоких значений J_{sc}. Сообщалось [59], что напряжение холостого хода солнечных элементов со структурой $Cu_2S—Zn_xCd_{1-x}S$ меняется с течением времени. После непродолжительной ($\sim$30 мин) выдержки элементов в обычных условиях значение V_{oc} стабилизируется. Этот эффект связан с электронными процессами, происходящими при участии глубоких уровней в обедненном слое. Увеличение емкости элементов данного типа при повышении концентрации цинка свидетельствует о том, что в материале, обогащенном цинком, диффузия меди происходит менее интенсивно.

Согласно результатам Мартинуцци и др. [38], при увеличении концентрации Zn от 0 до 15 % напряжение холостого хода повышается с 0,48 до 0,60 В, а плотность тока короткого замыкания уменьшается с 12 до 7 мА/см^2. Если базовой областью элемента служит двухслойная структура CdS—ZnCdS, то при концентрации Zn, равной 15 %, могут быть получены значения плотности тока короткого замыкания $\sim$10,5 мА/см^2. Однако в этом случае напряжение холостого хода снижается до 0,54 В. Как показано Мартинуцци и др. [22], у солнечных элементов, изготовленных с помощью сухого химического процесса, плотность тока короткого замыкания ($\sim$12 мА/см^2) не меняется

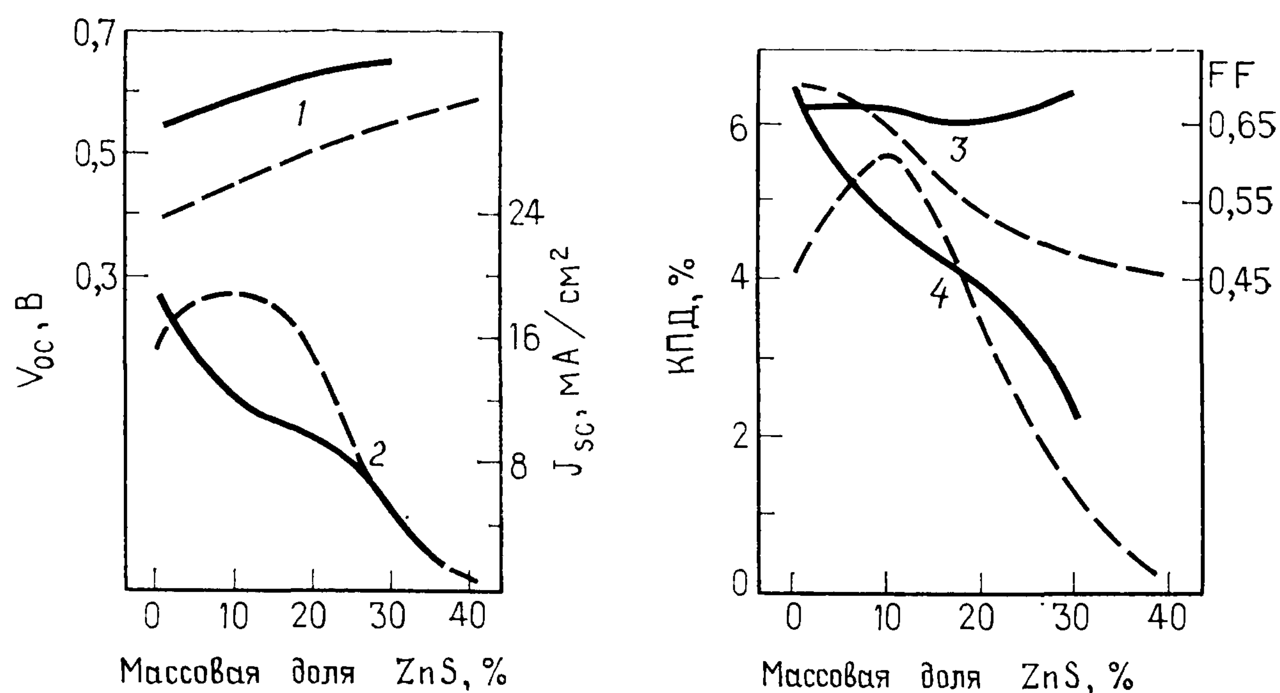


Рис. 4.14. Зависимости напряжения холостого хода V_{oc} (*1*), плотности тока короткого замыкания J_{sc} (*2*), коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики FF (*3*) и КПД (*4*) от содержания сульфида цинка ZnS в слое $Zn_xCd_{1-x}S$ тонкопленочных солнечных элементов на основе $Cu_2S—Zn_xCd_{1-x}S$, изготовленных методами вакуумного испарения (сплошные линии) и пульверизации с последующим пиролизом (штриховые линии) [19].

при концентрации Zn, не превышающей 8 %, а значение V_{oc}, отвечающее концентрации Zn, равной 8 %, составляет 0,63 В.

Банерджи и др. [19] подробно исследовали характеристики солнечных элементов на основе $Cu_2S—Zn_xCd_{1-x}S$, изготовляемых методами вакуумного испарения и пульверизации с последующим пиролизом. Согласно результатам авторов, максимальные значения КПД элементов, получаемых данными методами, составляют соответственно 6,5 % (при $x=0$) и 5,6 % (при $x=0,1$). Зависимости V_{oc}, J_{sc}, FF и КПД этих элементов от концентрации ZnS показаны на рис. 4.14. Плотность тока короткого замыкания элементов, создаваемых с помощью вакуумного испарения, уменьшается при повышении x, а у элементов, изготовляемых посредством пульверизации, зависимость J_{sc} от состава слоя $Zn_xCd_{1-x}S$ имеет максимум при $x=0,1$. У тыльнобарьерных элементов, получаемых методом пульверизации, при введении цинка в CdS коротковолновый край спектральной чувствительности смещается в область меньших значений длины волны.

Сингх и Джордан [97] с помощью метода пульверизации изготовили солнечные элементы на основе $Cu_2S—Zn_xCd_{1-x}S$, имеющие стабильное напряжение холостого хода, значение которого достигает 0,784 В (при $x=0,55$). При наличии освещения ширина обедненного слоя в пленках $Zn_xCd_{1-x}S$ при повышении x увеличивалась с 0,16 до 0,31 мкм. Изменение значения x от 0 до 0,55 вызывало уменьшение J_{sc} с 18,7 до 1,9 мА/см^2. Мартинуцци и др. [28] показали, что в элементах, создаваемых

методом пульверизации, изменение концентрации Zn от 0 до 5 % приводит к повышению V_{oc} с 0,48 до 0,58 В и снижению J_{sc} с 14,5 до 11 мА/см^2.

Дас и др. [74] измерили вольт-амперные характеристики солнечных элементов на основе $Cu_2S—Zn_xCd_{1-x}S$ и установили, что при всех возможных значениях x существуют два механизма протекания тока. Повышенным напряжениям соответствует диодный коэффициент $n=1$, а пониженным — $n=2$. В элементах, получаемых методом пульверизации, высота барьера ϕ_B при протекании обратного тока изменяется от 0,86 эВ при $x=0$ до 0,96 эВ при $x=0,2$. В элементах, изготовляемых с помощью вакуумного испарения, ϕ_B увеличивается с 0,98 эВ при $x=0$ до 1,14 эВ при $x=0,3$. У элементов обоих типов при любой температуре увеличение концентрации цинка приводит к понижению обратного тока насыщения. У элементов, создаваемых методом вакуумного испарения, возрастание напряжения холостого хода, связанное с повышением концентрации Zn, вызвано уменьшением обратного тока насыщения, которое обусловлено главным образом увеличением ϕ_B. Авторы [74] отмечают, что несоответствие параметров кристаллических решеток используемых материалов не оказывает существенного влияния на плотность состояний в области границы раздела. В элементах, изготовляемых посредством пульверизации, возрастание напряжения холостого хода при повышении x объясняется увеличением высоты барьера, которое в свою очередь вызвано ростом ширины запрещенной зоны $Zn_xCd_{1-x}S$ ($\Delta V_{oc} \sim \Delta\phi_B \sim \Delta E_g$). У элементов обоих типов при повышении x степень несоответствия ΔE_c энергий сродства к электрону понижается. Мартинуцци и др. [22] утверждают, что в исследованных ими элементах возрастание V_{oc} связано непосредственно с увеличением высоты барьера и, следовательно, с уменьшением ΔE_c.

4.5.6 Микроструктура

Микроструктура пленок Cu_2S и CdS оказывает существенное влияние на свойства гетероперехода и фотоэлектрические характеристики солнечных элементов типа $Cu_2S—CdS$. Несколькими исследователями были предприняты попытки установить количественную взаимосвязь между параметрами микроструктуры и наблюдаемыми фотоэлектрическими характеристиками элементов. Несмотря на то что основной вклад в фототок дает слой Cu_2S, собирание носителей заряда происходит благодаря наличию электрического поля в CdS. Вследствие этого микроструктура слоя CdS непосредственно влияет на характеристики приборов, и, кроме того, поскольку пленка Cu_2S создается (в процессе реакции замещения) в поверхностном слое CdS, параметры структуры Cu_2S в значительной степени

зависят от структурных свойств CdS. Теоретические расчеты показывают, что фототок повышается при увеличении размеров зерен [100]. Зерна столбчатой формы имеют более низкую скорость объемной рекомбинации, что способствует возрастанию фототока. Таким образом, пленки, обладающие столбчатой структурой, обеспечивают более высокие характеристики элементов, причем улучшение характеристик происходит также при увеличении размеров зерен. Пленки столбчатой структуры, получаемые методом вакуумного испарения, содержат зерна с ярко выраженной преимущественной ориентацией оси *c* относительно нормали к поверхности подложки. При небольшой толщине пленки образуются очень мелкие разориентированные зерна. Поэтому можно предположить, что при использовании пленок CdS малой толщины характеристики элементов будут плохими. Амит [101] исследовал влияние толщины пленки CdS на фотоэлектрические характеристики солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS. Автором установлено, что размер зерен, степень их преимущественной ориентации и размеры неровностей поверхности пленки CdS возрастают по мере увеличения ее толщины, кроме того, при этом повышается концентрация доноров, улучшаются диодные характеристики элементов и уменьшаются токи утечки (которые зависят также и от напряжения).

Ранее отмечалось, что наилучшие характеристики имеют элементы, в состав которых входит пленка халькоцита с осью *c*, перпендикулярной плоскости подложки. Поскольку пленка Cu_2S образуется в приповерхностной области CdS, для получения ориентированных пленок необходимы слои CdS с достаточно совершенной структурой. Сообщалось [63], что осаждение CdS методом вакуумного испарения при пониженной температуре источника (~950 °С) приводит к получению более высоких значений напряжения холостого хода элементов (при условии, что прочие параметры процесса изготовления не меняются). Уменьшение температуры источника испаряемого вещества не оказывает существенного влияния на ток короткого замыкания. При таком способе изготовления элементов наблюдается более слабый гистерезис спектральных характеристик чувствительности, чем в случае осаждения CdS при высокой (1050 °С) температуре испарителя. В элементах, полученных при повышенной температуре и имеющих тонкий слой Cu_2S, при длинах волн $\lambda<0,5$ мкм происходит эффективное собирание носителей из слоя CdS. При низких температурах испарителя образуются слои CdS с более высоким удельным сопротивлением. Сторти и Кулик [78] отмечают, что при увеличении скорости осаждения пленок CdS повышается концентрация доноров, возрастает положительный пространственный заряд (в темновых условиях) и увеличивается напряженность поля на границе раздела. При отсутствии освещения все носители, до-

стигающие границы раздела, под действием этого поля преодолевают переход не рекомбинируя.

Удекумар [48] сообщает, что спектральная чувствительность тыльно-барьерных солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS, изготовляемых методом пульверизации с последующим пиролизом, в значительной степени зависит от толщины слоя CdS (см. рис. 4.8, *в*). Согласно данным Мартинуцци и др. [27], качество кристаллической структуры пленок, осаждаемых посредством пульверизации, определяется отношением концентраций атомов S и Cd в распыляемом растворе. При отношении концентраций, равном единице, размер зерен, имеющих преимущественную ориентацию относительно направления $\langle 002 \rangle$, составляет ~0,5 мкм, а пленки CdS обладают высокой прозрачностью при $\lambda > 0{,}52$ мкм. Такие пленки лучше всего подходят для изготовления солнечных элементов. Бодхрадж и др. [26] при использовании неоднородно легированных алюминием пленок CdS с плотной лабиринтной структурой получили более стабильные элементы с улучшенными характеристиками.

Как отмечалось ранее, в элементах, создаваемых методом вакуумного испарения в сочетании с мокрым химическим процессом, пленка Cu_2S, образующаяся на границах зерен, проникает внутрь слоя CdS, что приводит к значительному увеличению (более чем в 10 раз) эффективной площади перехода и понижению напряжения холостого хода. Травление поверхности CdS (способствующее уменьшению ее коэффициента отражения) усиливает этот эффект [100]. Хьюиг и Блосс [98] установили, что пленка Cu_2S состоит из горизонтальной и вертикальных частей и при размере зерен 0,5...1 мкм площадь вертикальных участков перехода в 10 раз больше площади его горизонтальной части. Верхняя область вертикального участка перехода освещена значительно сильнее нижней, куда излучение вследствие его поглощения в полупроводнике почти не проникает. Поэтому нижняя область вертикального перехода находится практически в темновых условиях, и, следовательно, в ней наблюдаются меньшие потери носителей заряда. При толщине горизонтальной части слоя Cu_2S, равной 0,2 мкм, и такой же ширине его вертикальных частей расчетные значения плотности тока короткого замыкания в горизонтальном и вертикальном переходах равны соответственно 20 и 10 мА/см^2. Напряжение холостого хода таких элементов на 0,1 В ниже, чем V_{oc} монокристаллических элементов. Хьюиг и Блосс [98] рассчитали также зависимости V_{oc}, I_{sc} и КПД элементов от размера зерен.

Солнечные элементы на основе Cu_2S—CdS, изготовляемые сухим методом, имеют максимальный КПД при толщине пленки Cu_2S 0,1...0,15 мкм. Некоторые авторы [13, 44, 45] отмечают, что характеристики элементов, получаемых посредством окуна-

Таблица 4.1. Выходные характеристики тонкопленочных изготовляемых различ

ВИ — вакуумное испарение, ИР — ионное распыление, О — окунание, ПП — пульве трафаретная печать, ЭФ — электрофорез;
Т — тыльно-барьерная конструкция, Ф — фронтально-барьерная конструкция

Структура элемента	Метод изготовления	Тип конструкции	Площадь, см²	Интенсивность излучения, мВт см⁻²
p-Cu_2S — n-$Zn_{0,16}Cd_{0,84}S$	О — ВИ	Ф	0,98	81,2
p-Cu_2S — n-$Zn_{0,1}Cd_{0,9}S$	О — ВИ	Ф	—	82,0
p-Cu_2S — n-CdS	О — ВИ	Ф	0,884	87,5
	О — ВИ	Ф	42	85
	О — ВИ	Ф	—	100
	РЗТФ — ВИ	Ф	1	100
	О — ВИ	Т	1,7	AM1
	РЗТФ — ВИ	Т	1	100
	РЗТФ — ВИ	—	—	100
	О — ПП	Т	1	100
	О — ПП	Т	1	—
	ПП — ПП	Т	1	—
p-Cu_2S — n-$Zn_{0,1}Cd_{0,9}S$	О — ПП	Т	1	100
p-Cu_2S — n-CdS	ИР — ВИ	—	—	82
	ИР — ИР	—	2,4	107
	РЗТФ — ИР	—	—	AM1
	ТП	—	—	100
	ВИ — ЭФ	Ф	0,01	—

ния, существенно зависят от морфологии пленки Cu_2S. Для элементов с высокими выходными параметрами характерны большая плотность глубоких ямок травления, развитый пирамидальный рельеф поверхности CdS и значительная глубина проникновения Cu_2S в слой CdS. Исследование структуры пленок Cu_2S в элементах с различными выходными параметрами показало, что пленки с бо́льшим числом вертикальных выступов лучше поглощают излучение, что обеспечивает повышенные значения фототока. Чувствительность элементов в области межзе-

солнечных элементов на основе Cu_2S — $Zn_xCd_{1-x}S$,
ными методами.

ризация с последующим пиролизом, РЗТФ — реакция замещения в твердой фазе, ТП —

V_{oc}, В	J_{cs}, мА см^2	FF	КПД, %	Примечания	Литература
0,599	18,5	0,748	10,2	С просветляющим покрытием	[7]
0,561	21,1	0,697	10,1	То же	[7]
0,516	21,8	0,714	9,5	»	[6, 8]
0,53	19,0	0,62	7,3	Герметизированные элементы	[43]
0,48	20,0	0,63	6,0	С просветляющим покрытием	[13]
0,54	18,0	0,67	6,5		[19]
0,48	17,1	0,634	5,2		[18]
0,47	37,1	0,60	10,4	Дополнительный вклад периферийных участков	[18]
0,45	9	0,5	2	Обратное расположение слоев	[15]
0,425	19	0,56	4,5		[41]
—	—	—	5,3		[29]
—	—	—	4,5		[30]
0,43	19	0,65	5,6		[19]
—	—	—	4		[57]
0,43	3,4	0,41	0,58		[58]
0,4	6,9	0,43	1,2		[33, 34, 58]
0,45	—	0,5	2		[35]
—	—	—	4,7		[36]

ренных границ в 1,5 раза выше, чем в центре зерен. Согласно результатам расчета, при уменьшении диаметра зерен с 2 до 1 мкм фототок возрастает на 40 %. Ротворф [100] установил, что при оптимальном режиме травления поверхности CdS образуются пирамиды со стороной основания 0,2...0,4 мкм и высотой 0,5...2 мкм.

Значительное влияние на процесс роста и структуру пленок Cu_2S оказывает атомный состав внешней поверхности CdS. Касвелл и др. [99] отмечают, что на поверхности, содержащей атомы

S, пленка Cu_2S формируется в 1,5 раза быстрее (а фото-э. д. с. неотожженных элементов в этом случае примерно на 20 % выше), чем на поверхности, образованной атомами Cd.

Пленки CdS, осаждаемые методом пульверизации с последующим пиролизом, имеют столбчатую структуру [24], однако она значительно отличается от микроструктуры пленок, получаемых вакуумным испарением. КПД элементов, изготовляемых посредством пульверизации, составляет 7...8 %. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие столбчатой структуры зерен является важным условием для достижения высоких характеристик элементов, создаваемых с помощью испарения, тогда как влияние особенностей структуры зерен на характеристики элементов, изготовляемых методом пульверизации, оказывается менее существенным. Такие недостатки элементов, получаемых посредством пульверизации, как малый размер зерен и отсутствие столбчатой структуры, компенсируются положительным эффектом, обусловленным наличием электрического поля вблизи тыльной поверхности и тянущего поля в слое CdS, которые образуются при неоднородном легировании этого слоя. Следует подчеркнуть, что при равных значениях КПД элементы, создаваемые методами испарения и пульверизации, имеют неодинаковую микроструктуру и различные параметры конструкции.

Данные, представленные в табл. 4.1, позволяют сравнить выходные характеристики тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S—ZnCdS, изготовляемых различными методами.

4.6. Энергетическая зонная диаграмма и механизмы потерь

Разработано несколько физических моделей солнечных элементов с гетеропереходом Cu_2S—CdS [1—4]. Ротворф [42] обобщил полученные ранее результаты и предложил теоретическую модель, в которой учитывается рекомбинация носителей заряда на границе раздела. На основе этой модели Дас и др. [74] построили энергетическую зонную диаграмму элемента, которая изображена на рис. 4.15. Значения всех параметров перехода, использованные в этой диаграмме, определены экспериментально. Согласно данной модели, при обычных значениях концентрации носителей ($p \geqslant 10^{19}$ см$^{-3}$ в Cu_2S и $n \geqslant 10^{17}$ см$^{-3}$ в CdS) область пространственного заряда сосредоточена в основном в слое CdS. Во фронтально-барьерных элементах солнечное излучение с энергией фотонов $h\nu > 1{,}2$ эВ (ширина запрещенной зоны Cu_2S составляет 1,2 эВ) почти полностью поглощается в слое Cu_2S толщиной 0,1...0,3 мкм и генерирует электронно-дырочные пары. В тыльно-барьерных элементах

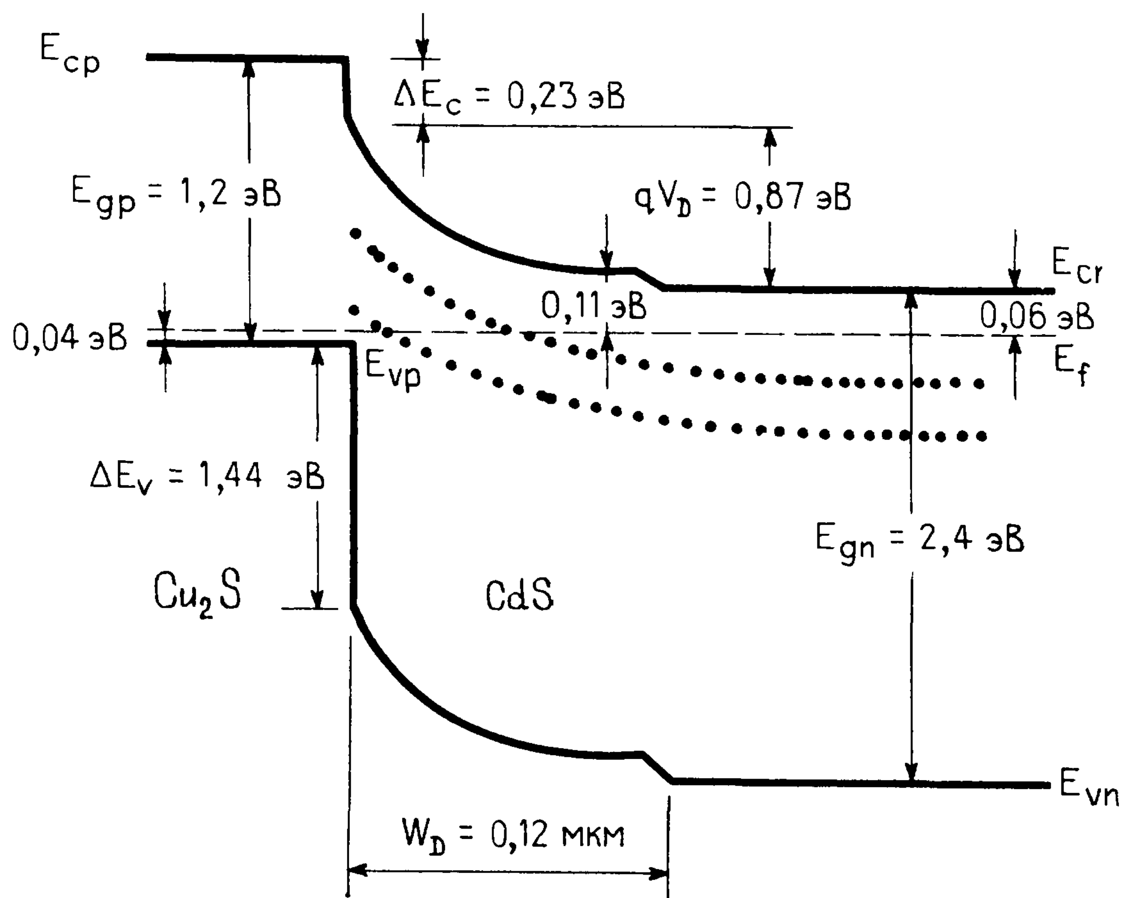


Рис. 4.15. Энергетическая зонная диаграмма солнечного элемента с гетеропереходом Cu_2S—CdS; E_{cp}, E_{gp} и E_{vp} — соответственно дно зоны проводимости, ширина запрещенной зоны и вершина валентной зоны в Cu_2S; E_{cn}, E_{gn} и E_{vn} — аналогичные параметры CdS; E_f — уровень Ферми, V_D — диффузионный потенциал, W_D — ширина обедненного слоя, $\Delta E_c = E_{cp} - E_{cn}$, $\Delta E_v = E_{vp} - E_{vn}$.

около 20 % падающего света поглощается в слое CdS. Электронно-дырочные пары в слоях Cu_2S и CdS (или в одном из них) диффундируют к границе раздела, и электроны, прошедшие в CdS, либо выбрасываются в объем слоя CdS под действием поля F_2, существующего в области перехода, либо захватываются энергетическими уровнями на границе раздела и рекомбинируют с дырками, поступающими из Cu_2S. Напряженность этого поля определяется разностью потенциалов, приложенной к элементу, потоком фотонов, длиной волны света и характером распределения доноров и акцепторов вблизи перехода в CdS. Ток короткого замыкания и коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики зависят от напряженности поля в области перехода и, следовательно, от параметров, влияющих на эту величину. Обратный ток насыщения и напряжение холостого хода определяются особенностями процесса рекомбинации носителей на границе раздела.

Ток короткого замыкания фронтально-барьерного элемента равен $I_{sc} = A_{\perp} J_{sc}$. Здесь $A_{\perp}$ — площадь элемента и

$$J_{sc} = \frac{\mu_2 F_2 (\Phi')}{S_I + \mu_2 F_2 (\Phi')} \int\limits_{\lambda=0}^{\lambda_g} \Phi_0(\lambda) T_g [1 - R(\lambda)] [1 - A(\lambda)] \times \\ \times Q(\alpha, L, d_1, F_1, r, S)\, d\lambda. \qquad (4.1)$$

Здесь λ_g — длина волны, соответствующая ширине запрещенной зоны Cu_2S, μ_2 — подвижность носителей в CdS, S_I — скорость

рекомбинации на границе раздела, $\Phi_0(\lambda)$ — плотность падающего потока фотонов, T_g — степень прозрачности контактной сетки, $R(\lambda)$ — коэффициент отражения от поверхности элемента, $A(\lambda)$ — доля излучения, теряемого для преобразования вследствие поглощения, и Q — коэффициент собирания носителей в слое Cu_2S. На величину Q оказывают влияние следующие параметры слоя Cu_2S: коэффициент поглощения света $\alpha(\lambda)$, диффузионная длина носителей L, эффективная толщина слоя d_1, размер зерен r, напряженность тянущего поля F_1 и скорость поверхностной рекомбинации S. Величина Q зависит также от типа конструкции элемента (фронтально-барьерная, тыльно-барьерная или эти же типы конструкций, но с отражающим контактом). Исходя из рассмотренной модели рассчитаны относительные доли уменьшения тока короткого замыкания высокоэффективных солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS, связанные с различными механизмами потерь. Их значения составляют: 5...8 % — поглощение и отражение света, 5...10 % — затенение поверхности контактной сеткой, 1...2 % — поверхностная рекомбинация, 10...15 % — объемная рекомбинация, 5 % — рекомбинация на границе раздела, 1 % — рекомбинация на межзеренных границах, 2 % — потери света вблизи тыльной поверхности и в объеме слоя CdS. При суммарных потерях, составляющих 25...35 %, плотность тока короткого замыкания в условиях АМ1 равна 22...26 мА/см^2.

Если предположить, что протекание тока определяется в основном рекомбинационными процессами на границе раздела и что шунтирующее сопротивление элемента достаточно велико, то выполняется соотношение

$$qV_{oc} = E_{g1} - \Delta E_c + kT \ln J_{sc} - kT \ln (qN_{c2}S_I) - kT \ln (A_j/A_\perp). \tag{4.2}$$

Здесь ΔE_c — разность энергий сродства к электрону Cu_2S и CdS, N_{c2} — эффективная плотность состояний в зоне проводимости CdS, q — заряд электрона и A_j — площадь перехода. Согласно оценочным расчетам, слагаемые, входящие в соотношение (4.2), имеют следующие значения: $(E_{g1}-\Delta E_c)_{max} \approx 1$ эВ, $kT \ln J_{sc} = -0{,}1$ эВ, $kT \ln (qN_{c2}S_I) = -0{,}33$ эВ, а величина $kT \ln (A_j/A_\perp)$, зависящая от площади перехода, равна 0,03... ...0,06. В результате максимальное значение напряжения холостого хода планарного элемента составляет 0,54 В. Наиболее высокое значение V_{oc}, достигнутое на практике у солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS, изготовляемых сухим методом, также равно 0,54 В [19]. Напряжение холостого хода можно существенно повысить путем изменения ΔE_c и S_I. Однако, поскольку величины ΔE_c и S_I определяются свойствами исходных полупроводниковых материалов, для этого необходима модификация структуры материалов или замена одних полупроводни-

ков другими. У элементов на основе Cu_2S—$Zn_xCd_{1-x}S$, вероятно, могут быть получены значения E_{g1}—ΔE_c=1,2 эВ и $V_{oc}\approx$0,74 В. У реальных элементов такого типа напряжение холостого хода составляет 0,65...0,71 В. Высокое значение V_{oc} этих элементов является следствием увеличения ширины запрещенной зоны $Zn_xCd_{1-x}S$ (по сравнению с CdS), сопровождающегося уменьшением ΔE_c и возрастанием величины E_{g1}—ΔE_c.

Как показывают расчеты, у тонкопленочного солнечного элемента на основе Cu_2S—CdS с идеальными диодными свойствами при $V_{oc}\approx$0,51 В коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики равен 0,80. В реальных же элементах коэффициент заполнения уменьшается на 0,02...0,04 под влиянием последовательного сопротивления и дополнительно — на 0,03 вследствие существования зависимости тока короткого замыкания от напряженности поля в области перехода. В настоящее время лучшие элементы со структурой Cu_2S—CdS имеют значения коэффициента заполнения в пределах 0,68 ... 0,72.

Проведенный анализ энергетических потерь показывает, что КПД солнечных элементов на основе Cu_2S—CdS может быть повышен примерно до 11 %. У элементов со структурой Cu_2S—$Zn_xCd_{1-x}S$ ожидаемое значение КПД составляет ~15 %. Следует отметить, что в условиях, когда преобладающим рекомбинационным процессом является рекомбинация носителей заряда в объеме Cu_2S (при низкой скорости рекомбинации на границе раздела), напряжение холостого хода при комнатной температуре может возрасти до 0,86 В, а коэффициент заполнения вольтамперной характеристики — до 0,86. При этих значениях параметров КПД достигает 26 %.

4.7. Выводы

У тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu_2S—$Zn_xCd_{1-x}S$ малой площади, изготовляемых методом вакуумного испарения в сочетании с мокрым химическим процессом, получен КПД более 10 %. Полагают, что для дальнейшего увеличения КПД потребуются оптимизация состава слоя $Zn_xCd_{1-x}S$ и применение более совершенных методов управления процессом формирования пленки Cu_2S на поверхности $Zn_xCd_{1-x}S$. Солнечные элементы, создаваемые посредством пульверизации с последующим пиролизом, также обладают высокой эффективностью, однако элементы, получаемые с помощью пульверизации и вакуумного испарения, имеют неодинаковую оптимальную микроструктуру. КПД солнечных элементов большой площади в условиях массового производства составляет 6...7 %. Необходимы значительные усилия для того, чтобы освоить опытное производство высокоэффективных (с КПД более 10 %) стабильных элементов большой площади с воспроизводимыми характеристиками при высоком выходе годной продукции.

Глава 5
ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КРЕМНИЕВЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

5.1. Введение

Моно- и поликристаллический кремний в виде массивных образцов относится к наиболее подробно и глубоко исследованным полупроводниковым материалам. Технология получения и обработки кремния, а также изготовления электронных схем и приборов на его основе благодаря высокому уровню развития и быстрому совершенствованию до сих пор остается базовой технологией в электронной промышленности; при этом кремний занимает ведущее положение во всех областях электроники. Кроме того, кремний используется в оптоэлектронике, интегральной оптике и вычислительной технике.

Среди различных типов фотоэлектрических преобразователей лишь монокристаллические кремниевые солнечные элементы в настоящее время нашли широкое применение в солнечной энергетике (например, в системах энергообеспечения искусственных спутников). Большой практический опыт и знания, накопленные при производстве монокристаллических кремниевых солнечных элементов, обеспечивают возможность перехода к изготовлению тонкопленочных элементов и расширению объема их выпуска до уровня, необходимого для успешного развития новой отрасли промышленности — фотоэлектрической. Если к тому же учесть, что кремний относится к наиболее распространенным в природе химическим элементам, а монокристаллические кремниевые солнечные элементы обладают высокой эффективностью (их КПД достигает 16...19 %), то кремний можно считать во всех отношениях перспективным материалом для создания тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей. Поэтому представляется удивительным, что до последнего времени разработке солнечных элементов на основе тонких пленок Si уделялось столь мало внимания. Вероятно, первые [1] неудачные попытки изготовить высококачественные приборы ослабили интерес к исследованию кремниевых преобразователей, и в дальнейшем более активно изучались другие полупроводниковые

материалы для тонкопленочных солнечных элементов: соединения II—VI групп периодической системы (CdS, CdTe) и III—V групп (GaAs).

Выполненные недавно в нескольких лабораториях исследования тонкопленочных кремниевых солнечных элементов привели к существенному улучшению их характеристик. На основе пленок Si, полученных методом химического осаждения из паровой фазы [2] на подложках из рекристаллизованного металлургического кремния, изготовлены крупные элементы (площадью 30...50 см^2) с КПД 8...9 %. При создании солнечных элементов из поликристаллических кремниевых пленок, подвергнутых лазерной рекристаллизации, и из пленок Si, осаждаемых в плазме высокого давления на многократно используемые молибденовые подложки (с их последующим отделением) [3], КПД элементов составляет 12 % (при площади 2×2 см^2) и 9,93 % (при площади 28 см^2). Разработано несколько новых методов осаждения кремния, позволяющих получать высококачественные тонкие пленки большой площади и применять их для создания фотоэлектрических приборов. В гл. 3 обсуждались свойства тонких поликристаллических пленок кремния, выращиваемых различными методами. В данной главе мы ограничимся описанием процесса изготовления тонкопленочных поликристаллических кремниевых солнечных элементов с указанием их выходных параметров. Солнечные элементы на основе аморфного кремния будут рассмотрены в гл. 6.

5.2. Современное состояние разработок массивных кремниевых солнечных элементов

В первую очередь будет кратко рассмотрено современное состояние разработок массивных моно- и поликристаллических солнечных элементов, что позволит затем оценить уровень достижений в области создания тонкопленочных кремниевых элементов.

Благодаря ряду усовершенствований конструкции кремниевых солнечных элементов их КПД в течение последнего десятилетия увеличился до 16...19 %. Основываясь на результатах расчета, выполненного Вольфом [4], Линдмайер и Эллисон [5] изготовили элементы, у которых за счет создания мелкозалегающего $p-n$-перехода и изменения структуры контактной сетки удалось значительно повысить чувствительность в коротковолновой области спектра и коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики. Эти солнечные элементы (получившие название фиолетовых) имеют КПД около 16 %. Для уменьшения потерь излучения, вызываемых его отражением от фронтальной поверхности, вместо просветляющего покрытия из ок-

сида кремния SiO_x, осаждаемого методом вакуумного испарения, стали применять покрытия на основе Ta_2O_5, CeO_2 или TiO_2. Значения показателя преломления этих материалов занимают промежуточное положение между показателями преломления кремния и стекла, благодаря чему они обеспечивают минимальное отражение света при наличии на поверхности элемента защитного стеклянного покрытия. При обработке поверхности кремниевых пластин, ориентированных относительно направления <100>, соответствующими травителями (например, KOH, NaOH или гидратом гидразина) формируется рельеф, состоящий из пирамид, имеющих грани с ориентацией <111>. Поверхностные неровности такого типа вызывают многократное отражение света и служат как бы световыми «ловушками», уменьшающими потери излучения на отражение до очень низких значений. Солнечные элементы с текстурированной поверхностью, известные под названием неотражающих элементов фирмы Comsat, имеют КПД 17...18 %. Усовершенствование тыльного омического контакта обычных солнечных элементов с n^+—p- или p^+—n-структурами, состоявшее в создании на поверхности базовой области низкоомного слоя кремния того же типа проводимости, что и у базы, привело к появлению встроенного электрического поля вблизи тыльной поверхности. Под влиянием этого поля напряжение холостого хода достигло необычно высоких значений (~0,61 В); кроме того, увеличились коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики (~0,82) и плотность тока короткого замыкания (~49,6 мА/см² в условиях AM0), повысилась чувствительность элементов в длинноволновой области спектра и уменьшилось переходное сопротивление омического контакта на границе с полупроводником [6—8]. В результате этого нововведения КПД элементов в условиях AM1 увеличился примерно до 19 %. Благодаря всем перечисленным усовершенствованиям полученные на практике значения фототока составили ~90 % от предельной теоретической величины, а напряжения холостого хода — 75...80 % от расчетного значения [8].

Солнечные элементы, изготовляемые из междендритных кремниевых лент [9, 10], в условиях AM1 имеют КПД до 14 %, а типичные значения их КПД составляют ~12 %. Максимальный КПД (в условиях AM1) солнечных элементов, создаваемых из профилированных кремниевых лент, выращиваемых методом вытягивания из расплава через фильеры [11, 12], приближается к 12 %, тогда как среднее значение КПД составляет ~10 %. У солнечных элементов со структурой полупроводник — диэлектрик — полупроводник площадью 1 см² на основе поликристаллического кремния n-типа и слоя ITO, осаждаемого методом пульверизации с последующим пиролизом, получен КПД 11,2 % [13]. Солнечные элементы со структурой

полупроводник — диэлектрик — полупроводник на основе поликристаллического кремния *p*-типа и слоя ITO, создаваемого методом ионно-лучевого распыления [13], имеют КПД 11,5 % при площади 11,5 см² и 9 % при площади 18,5 см². Из поликристаллического кремния *p*-типа изготовлены солнечные элементы с инверсионным слоем и структурой металл — диэлектрик — полупроводник [13] площадью 1 см², КПД которых составляет ~8 %.

5.3. Технология изготовления

Тонкие пленки кремния, применяемые для создания солнечных элементов, получают посредством химического осаждения из паровой фазы [2, 14—22], электронно-лучевого испарения [23], нанесения на керамические подложки [24—26] и осаждения на многократно используемые подложки (с последующим отделением за счет неравномерного теплового расширения) [3]. Наиболее высокие значения КПД (9...12 %) достигнуты у элементов на основе кремниевых пленок, нанесенных методом химического осаждения из паровой фазы [2, 14, 15, 18, 19], и пленок, рекристаллизованных после отделения от многократно используемых подложек [3]. Для изготовления элементов применяют подложки из различных материалов, в том числе из стали с антидиффузионным слоем боросиликата [20], графита [20], очищенного металлургического кремния [17, 21] и оксида алюминия, покрытого слоем титана [22],— при осуществлении химического осаждения из паровой фазы; из сапфира [23] — при вакуумном испарении; из углерода [26] и муллита, покрытого слоем углерода [24],— при выращивании поликристаллического ленточного материала из расплава; из молибдена [3] — в случае осаждения пленок с последующим отделением от подложек, а также из рекристаллизованного металлургического кремния [2, 14, 16, 18, 19] и профилированных кремниевых лент, получаемых методом вытягивания из расплава через фильеры [15],— при эпитаксиальном осаждении пленок.

Тонкопленочные кремниевые солнечные элементы, как правило, имеют структуру просветляющее покрытие — контактная сетка — n^+-Si—p^+-Si — подложка; кроме того, в некоторых работах [25, 26] исследовались элементы со структурой металл — диэлектрик — полупроводник. Типичный процесс изготовления высокоэффективных солнечных элементов [2, 16] состоит из следующих этапов: 1) распыление расплава металлургического кремния и его очистка посредством многократного выщелачивания в водной среде; 2) осуществление направленной кристаллизации расплава на поверхности графитовых пластин (служащих подложками), в результате которой образуются слои металлургического кремния p^+-типа с низким удельным сопро-

тивлением (0,01 Ом·см), состоящие из довольно крупных кристаллитов; 3) последовательное выращивание эпитаксиального слоя p-Si толщиной $\sim$25 мкм с удельным сопротивлением 0,1...1 Ом·см и неоднородно легированной пленки n^+-Si толщиной $\sim$10 мкм методом химического осаждения из паровой фазы с использованием термически активированной реакции восстановления трихлорсилана (необходимая легирующая примесь содержится в водороде) при температуре подложки около 1150 °С и средней скорости роста $\sim$1 мкм/мин; 4) получение контактной сетки с помощью вакуумного испарения Ti и Ag через металлическую маску; 5) создание просветляющего покрытия из SnO_2 путем окисления тетраметилолова при температуре 400 °С в атмосфере Ar; 6) отжиг полученной структуры в атмосфере He, стимулирующий диффузию примесей к границам зерен. Графитовая пластина служит омическим контактом к p^+-области элемента, а низкоомная подложка из металлургического кремния p^+-типа обусловливает появление электрического поля на границе раздела p-Si—p^+-Si вблизи тыльной поверхности. Вследствие неоднородного легирования верхнего слоя n^+-Si в нем образуется тянущее электрическое поле.

При изготовлении солнечных элементов из кремниевых пленок, создаваемых методом вакуумного испарения [23], а также пленок, выращиваемых на керамических [24] и многократно используемых [3] подложках, легирование и формирование p—n-перехода осуществляются с помощью обычной диффузионной технологии.

5.4. Эффективность фотоэлектрического преобразования солнечного излучения

Фотоэлектрические характеристики и значения КПД нескольких типов тонкопленочных кремниевых солнечных элементов, изготовляемых различными методами, представлены в табл. 5.1. В следующих разделах будут рассмотрены факторы, влияющие на характеристики этих элементов.

5.4.1 Фотоэлектрические характеристики

КПД солнечных элементов размером 2×2 см (с просветляющими покрытиями из Si_3N_4), создаваемых из кремниевых пленок, осаждаемых на многократно используемые подложки с последующей лазерной рекристаллизацией, достигает в условиях AM1 12 % при V_{oc}=0,582 В, J_{sc}=28,3 мА/см² и FF=0,73. Снижение КПД элементов большей площади (28 см²) связано главным образом с уменьшением плотности тока короткого замыкания. Такие элементы при выходных параметрах V_{oc}=0,595 В, J_{sc}=23,1 мА/см² и FF=0,72 имеют КПД, равный 9,93 %. Основ-

Таблица 5.1. Фотоэлектрические характеристики и КПД солнечных элементов на основе тонких пленок кремния, получаемых различными методами

ВИ — вакуумное испарение, ОМИП — осаждение на многократно используемые подложки, ПККП — нанесение слоев поликристаллического кремния на керамические подложки, ХОПФ — химическое осаждение из паровой фазы

Метод осаждения	Тип перехода или структура элемента	Просветляющее покрытие (материал)	Площадь элемента, см^2	Интенсивность излучения, мВт/см^2	V_{oc}, В	J_{sc}, мА/см^2	FF	КПД, %	Литература
ОМИП	Гомопереход	Si_3N_4	4,0	AM1	0,582	28,3	0,73	12,0	[19]
ОМИП	»	Si_3N_4	28,0	AM1	0,595	23,1	0,72	9,93	[19]
ХОПФ	»	SnO_2	30,0	AM1	0,56 . . . 0,58	19 . . . 22	0,75	9,0	[2]
ХОПФ	»	SiO	8,3	100	0,58	15,2	0,67	5,9 (без просветляющего покрытия) 7,3 (с просветляющим покрытием)	[17]
ХОПФ	»	—	4,4	80	<0,1	6	—	0,05	[20]
ХОПФ	Барьер Шоттки	—	6,25	AMO	0,33	13	0,44	1,4	[20]
ПККП	Гомопереход	SiO	1,05	100	0,53	26,8	0,675	9,6	[24]
ПККП	»	TiO_2	—	AM1	0,495	23	0,55	6,2	[26]
ПККП	Металл—диэлектрик — полупроводник	TiO_2	—	AM1	0,38	21,6	0,48	3,9	[26]
ПККП	Гетеропереход	ITO	—	AM1	0,28	25	0,23	1,6	[26]
ВИ	Гомопереход	—	—	75	~0,2	12	0,6	1,9	[23]

ной причиной, ограничивающей возможность улучшения характеристик солнечных элементов на основе пленок, осаждаемых на многократно используемые подложки и состоящих из большого количества зерен, по-видимому, является высокая плотность дислокаций (на отдельных участках возрастающая до 10^6 $см^{-2}$).

Солнечные элементы на основе эпитаксиальных кремниевых пленок, выращиваемых на подложках из металлургического кремния (после его очистки с помощью одного из вариантов метода зонной плавки — так называемого метода теплообменника) с удельным сопротивлением 0,05 Ом·см, в условиях АМ1 обладают КПД до 12 % [19]. Улучшению характеристик этих элементов способствует изотипный переход, образующийся (без применения дополнительных технологических операций) между эпитаксиальной пленкой и подложкой. Робинсон и др. [19] сообщали о получении КПД более 10 % у солнечных элементов на основе тонких эпитаксиальных пленок Si, осаждаемых химическим методом из паровой фазы на подложки из очищенного металлургического кремния с поликристаллической структурой. Чу и др. [2] разработали элементы большого размера на основе эпитаксиальных пленок Si, выращиваемых на подложках из металлургического кремния, КПД которых в условиях АМ1 составляет ~9 % (при площади 30 $см^2$) и ~8 % (при площади 50 $см^2$), а значения V_{oc}, J_{sc} и FF заключены в пределах 0,56...0,58 В, 19...22 мА/$см^2$ и 0,70...0,72 (более крупным элементам соответствуют меньшие значения напряжения холостого хода и плотности тока короткого замыкания). Как показали измерения, эффективная диффузионная длина неосновных носителей заряда в этих элементах равна 15...25 мкм.

Варабисако и др. [17] с помощью химического осаждения из паровой фазы изготовили поликристаллические кремниевые солнечные элементы на подложках из металлургического кремния с КПД (в условиях АМ1) 7,3 %. Эти элементы имеют относительно большую площадь (8,3 $см^2$) и состоят из фотоактивного слоя p-типа толщиной 25 мкм, поверхностного слоя n^+-типа толщиной 0,5 мкм и просветляющего покрытия из SiO. Низкие значения плотности тока короткого замыкания (при отсутствии просветляющего покрытия — 13,1 ... 15,2 мА/$см^2$) вызваны слишком малой диффузионной длиной фотогенерированных носителей в активном слое, которая, согласно измерениям, составляет 7...11 мкм. Установлено, что влияние границ зерен на фототок не столь значительно. Аналогичные результаты получены этими же авторами при исследовании солнечных элементов на основе тонких дендритных пленок кремния, осажденных на подложки из оксида алюминия [22]. Диффузионная длина электронов в p-слое, найденная расчетным путем по измеренной спектральной зависимости чувствительности этих элементов, прибли-

зительно равна 1 мкм. Исследование элементов с помощью сканирующего лазерного луча показало, что в области границ зерен изменение фототока составляет лишь 10 % и что низкая диффузионная длина носителей заряда обусловлена поэтому не дефектами структуры, а глубокими примесными уровнями.

Наиболее значительное влияние на характеристики тонкопленочных солнечных элементов оказывает микроструктура фотоактивного слоя кремния. Микроструктура пленок существенно зависит от условий осаждения, а также от качества и природы материала подложки. Низкие значения напряжения холостого хода (не выше 0,1 В) и КПД (~0,05 %) солнечных элементов с барьером Шоттки и *p—n*-переходом на основе поликристаллических кремниевых пленок, нанесенных на стальные подложки методом химического осаждения из паровой фазы, связаны с невысоким качеством микроструктуры пленок Si (средний размер зерен равен 2,5 мкм) и наличием в области перехода механических напряжений, вызванных несоответствием коэффициентов теплового расширения кремния и стали [20]. При использовании пленок Si, выращенных методом химического осаждения из паровой фазы на графитовых подложках и обладающих намного более совершенной микроструктурой, в условиях АМ0 (при отсутствии у элементов просветляющих покрытий) получены значения V_{oc}=0,33 В, J_{sc}= 13 мА/см^2 и FF=0,44, которым отвечает КПД 1,4 % [20]. КПД солнечных элементов без просветляющих покрытий со структурой n^+-Si—p-Si—p^+-Si — металлургический кремний, изготовленных с помощью химического осаждения из паровой фазы [21], в условиях АМ0 ограничен (вследствие влияния границ зерен) значением 2,8 %, однако при увеличении концентрации легирующей примеси в *p*-области его можно повысить до 3,5 %. Наличие легирующей примеси ослабляет активность границ зерен и приводит к возрастанию напряжения холостого хода и коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики, а также к уменьшению последовательного сопротивления элементов. Используя измеренные спектральные характеристики чувствительности солнечных элементов на основе пленок Si, нанесенных на подложки из металлургического кремния посредством химического осаждения из паровой фазы, Чу и др. [16] определили эффективную диффузионную длину неосновных носителей и показали, что в элементах, изготовленных на возвышенных участках поверхности кремниевых пленок, ее значения равны 30...40 мкм, а в элементах, полученных в поверхностных углублениях (где фотоотклик уменьшается на 15... ...20 %),— 15...20 мкм. Следует отметить, что углубления поверхности пленок обычно соответствуют областям, содержащим большеугловые границы зерен.

КПД солнечных элементов (снабженных просветляющими покрытиями и имеющих площадь активной поверхности 1 см^2)

на основе крупнозернистых (с размером зерен до 4×0,4 см) поликристаллических пленок кремния, выращиваемых на керамических подложках, составляет 9,6 %, при этом J_{sc}=26,8 мА/см^2 (интенсивность излучения 100 мВт/см^2), V_{oc}=0,53 В и FF=0,675. Поскольку контакты к *p*- и *n*-областям были выведены на одну и ту же поверхность, элементы обладали значительным последовательным сопротивлением, не позволившим получить более высокий КПД. Исследование элементов методом возбуждения тока световым лучом и результаты измерений тока, наведенного электронным лучом, показали, что наличие границ зерен ухудшает характеристики приборов, тогда как границы двойников не оказывают существенного влияния. Установлено, что диффузионная длина носителей лежит в пределах 6...25 мкм.

В солнечных элементах, изготовленных из поликристаллических кремниевых пленок, нанесенных на керамические подложки, Фабр и Боде [26] наблюдали увеличение диффузионной длины неосновных носителей заряда с 6 мкм до 22 мкм при повышении плотности потока фотонов с 10^{13} до $3\cdot10^{17}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$. В условиях AM1 элементы имели КПД 6,2 % при V_{oc}=0,495 В, J_{sc}=23 мА/см^2 и FF=0,55. Возрастание диффузионной длины носителей можно объяснить заполнением содержащихся в пленках ловушечных уровней под действием света. Для плотности тока короткого замыкания характерна сверхлинейная зависимость от светового потока $J_{sc}=K\Phi^{1,05}$ (здесь K — постоянная величина и Φ — плотность потока фотонов). Увеличение диффузионной длины неосновных носителей заряда при повышении интенсивности излучения отмечено также в солнечных элементах на основе профилированных кремниевых лент, получаемых вытягиванием из расплава через фильеры [27, 28]. Существование в этих элементах сильной зависимости диффузионной длины как от объемной скорости генерации носителей, так и от длины волны падающего излучения подтверждает предположение о том, что под действием света происходит заполнение ловушек, которые распределены по всему объему базовой области элемента.

Создаваемые в настоящее время тонкопленочные кремниевые солнечные элементы со структурой металл — диэлектрик — полупроводник не обладают высокой эффективностью. При использовании в элементах такого типа поликристаллических пленок кремния, нанесенных на керамические подложки, и пленок хрома [25, 29] получены значения КПД 6...8 %. Тонкопленочные кремниевые элементы со структурами металл (Ti) — диэлектрик — полупроводник (снабженные просветляющими покрытиями из TiO_2) и полупроводник — диэлектрик — полупроводник (с покрытиями из ITO) [26] в условиях AM1 имеют КПД соответственно 3,9 и 1,6 % при плотностях тока короткого замыкания 21,6 и 25 мА/см^2.

5.4.2 Анализ свойств перехода

Диодные характеристики p—n-переходов в тонких кремниевых пленках исследовались несколькими авторами [16, 17, 20—23, 30] с целью изучения механизмов протекания тока и выявления параметров материала, влияющих на выходные характеристики элементов.

Фельдман и др. [23] измерили вольт-амперные характеристики нескольких солнечных элементов на основе пленок кремния, полученных методом вакуумного испарения при различных температурах подложки и имеющих неодинаковый размер зерен, и установили, что темновые характеристики отвечают уравнению, содержащему два экспоненциальных члена с предэкспоненциальными множителями J_{s1} и J_{s2} и диодными коэффициентами $n_1=1$ и $n_2=2$, соответствующими диффузионному и рекомбинационно-генерационному механизмам протекания тока. Независимые измерения диффузионной длины носителей заряда и размера зерен показали, что J_{s1} уменьшается при возрастании диффузионной длины (что согласуется с теоретическими результатами), а J_{s2} понижается при увеличении размера зерен вследствие уменьшения количества рекомбинационных центров.

Зависимости J_{s1} и J_{s2} соответственно от диффузионной длины носителей и размера зерен показаны на рис. 5.1. Влияние размера зерен на напряжение холостого хода, плотность тока короткого замыкания и КПД элементов иллюстрируют рис. 5.2, *а* и *б*. На рис. 5.2, *б* представлены также теоретические зависимости КПД от размера зерен, полученные различными авторами [31—34]. Фельдман и др. [23] экстраполировали экспериментальные данные и показали, что при увеличении диаметра зерен до 30 мкм КПД элементов мог бы повыситься до 10 %. Однако авторы отмечают, что, поскольку пленки кремния, осаждаемые методом вакуумного испарения, имеют столбчатую структуру, для получения зерен диаметром 30 мкм потребовалось бы нанести пленку толщиной 50 мкм. Согласно опубликованным результатам, солнечные элементы, изготовленные из кремниевых пленок, выращенных на графитовых подложках химическим методом из паровой фазы и состоящих из зерен размером 20...30 мкм [35], имеют КПД, равный лишь 1,5 % (т. е. такой же, как и элементы на основе пленок Si с размером зерен 5 мкм, осаждаемых с помощью вакуумного испарения), что свидетельствует о существенном влиянии на характеристики элементов несоответствия параметров кристаллических решеток материалов пленки и подложки, степени чистоты поверхности зерен и концентрации легирующей примеси.

Уравнение вольт-амперной характеристики p—n-перехода в солнечных элементах на основе пленок кремния, получаемых

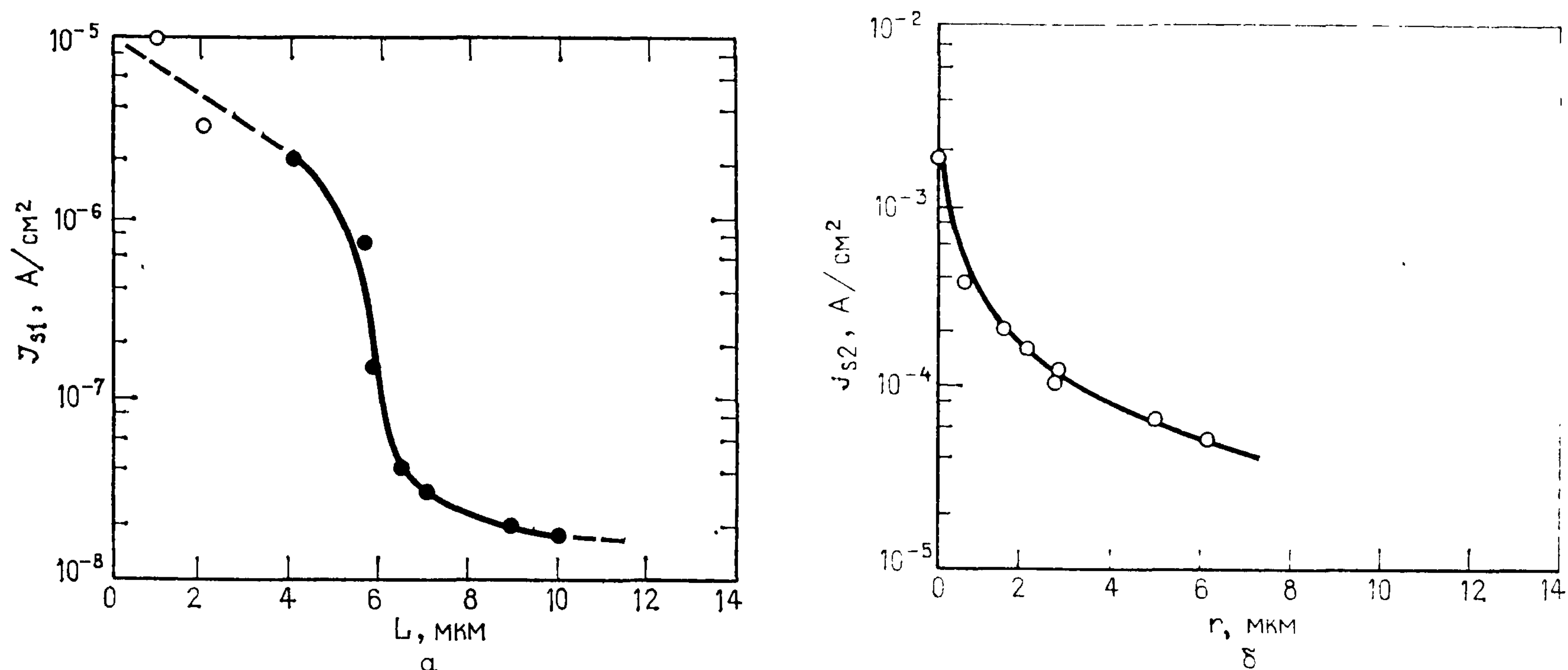


Рис. 5.1. Влияние диффузионной длины носителей заряда и размера зерен в пленке кремния на диффузионную J_{s1} и рекомбинационно-генерационную J_{s2} составляющие плотности обратного тока насыщения в солнечных элементах, изготовленных методом вакуумного испарения [23]. *а*) зависимость J_{s1} от диффузионной длины L носителей; *б*) зависимость J_{s2} от размера зерен r (предел разрешения метода поверхностной фото-э. д. с. — 4 мкм).

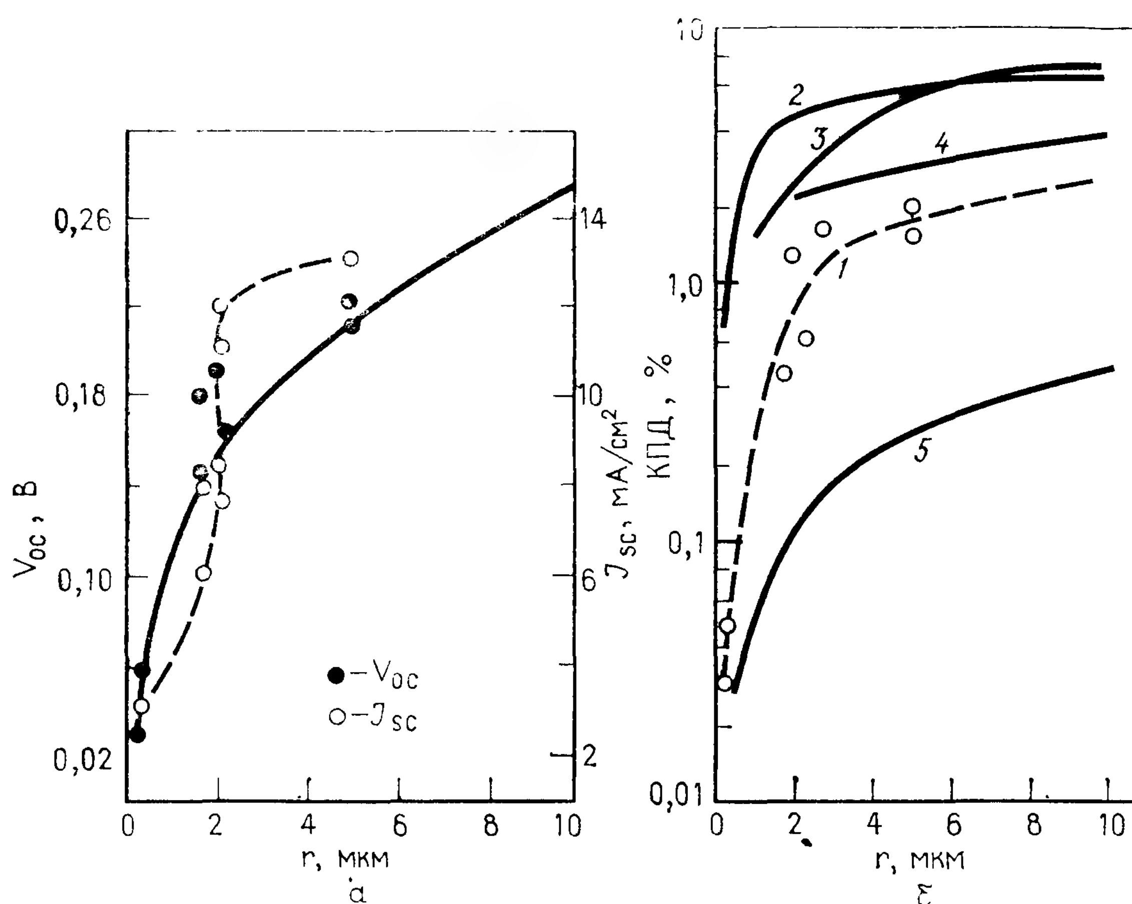


Рис. 5.2. *а*) Зависимости напряжения холостого хода V_{oc} и плотности тока короткого замыкания J_{sc} солнечных элементов, изготовленных методом вакуумного испарения, от размера зерен r в пленке кремния; сплошная линия — теоретическая зависимость V_{oc} от r; *б*) Зависимости КПД солнечных элементов от размера зерен r в пленке кремния; *1* — экспериментальные данные [23], *2*—*5* — результаты расчета различных авторов: *2* — [32], *3* — [34], *4* — [31], *5* — [33].

химическим осаждением из паровой фазы, также содержит два экспоненциальных члена. Согласно данным Варабисако и др. [17], $J_{s1} \leqslant 10^{-11}$ А/см², $J_{s2} \sim 10^{-7}$ А/см², $n_1 = 1$ и $n_2 = 2$.

Чу и др. [20] отмечают, что солнечные элементы с барьером

Шоттки и *p—n*-переходом, изготовленные из пленок Si, нанесенных на стальные подложки методом химического осаждения из паровой фазы, обладают плохими диодными характеристиками. Диодный коэффициент элементов с *p—n*-переходом и барьером Шоттки, рассчитанный исходя из прямых вольт-амперных характеристик, равен соответственно 3,9 и 2,8, тогда как для монокристаллических элементов с *p—n*-переходом значение этого коэффициента составляет 1,8, а для идеальных барьеров Шоттки — 1. В тонкопленочных элементах с *p—n*-переходом плотность обратного тока насыщения на несколько порядков величины выше, чем в монокристаллических элементах, имеющих аналогичный профиль распределения примесей, а в солнечных элементах с барьером Шоттки — существенно больше, чем в элементах с *p—n*-переходом. Большие обратные токи в тонкопленочных элементах, создаваемых на подложках из стали, связаны с малым размером зерен в пленках Si и наличием механических напряжений в области перехода. В случае использования кремниевых пленок, нанесенных на подложки из графита [20], элементы обладают лучшими выпрямляющими свойствами. Значение диодного коэффициента, найденное из прямых вольт-амперных характеристик данных элементов и равное $\sim 1,9$, сравнимо с его значением в монокристаллических элементах, что свидетельствует о слабом влиянии границ зерен в этих пленках на процесс протекания тока. Обратные токи в элементах, изготовляемых на графитовых подложках, по меньшей мере на порядок величины ниже, чем в элементах на подложках из стали.

Чу и Сингх [21] установили, что пассивация границ зерен с помощью сильного легирования способствует улучшению темновых вольт-амперных характеристик солнечных элементов на основе пленок Si, нанесенных на подложки из металлургического кремния посредством химического осаждения из паровой фазы. Авторами также отмечено, что параметры как прямых, так и обратных вольт-амперных характеристик солнечных элементов со структурой n^+-Si — p^+-Si — металлургический кремний значительно превосходят соответствующие параметры элементов со структурой n^+-Si — *p*-Si — металлургический кремний, причем улучшение свойств перехода сопровождается улучшением фотоэлектрических характеристик. Основываясь на результатах измерений тока, наведенного электронным лучом, и вольт-амперных характеристик, Сигер и др. [30] приходят к выводу о том, что насыщение границ зерен поликристаллических солнечных элементов водородом оказывает благоприятное влияние на их параметры. Гидрогенизация элементов позволяет заметно улучшить темновые вольт-амперные характеристики (см. рис. 5.3) и очень существенно понизить обратный ток. В другой работе, выполненной Сигером и Джинли

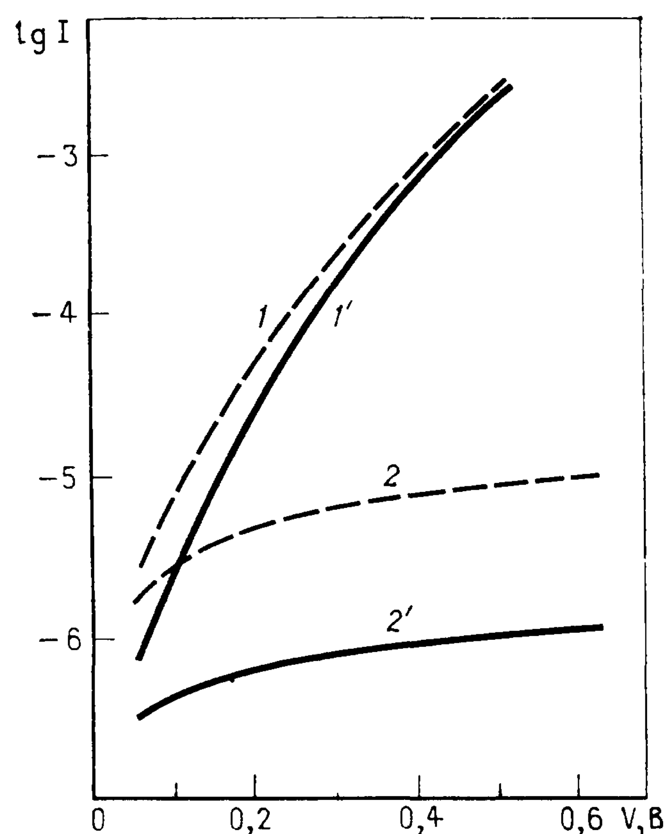


Рис. 5.3. Темновые вольт-амперные характеристики поликристаллических кремниевых солнечных элементов с n—p-переходом непосредственно после изготовления (*1*, *2*) и после обработки в водородной плазме (*1′*, *2′*) в течение 16 ч при температуре 350 °С и давлении ~270 Па [30]. Ток *I* измеряется в А, напряжение *V* — в В.

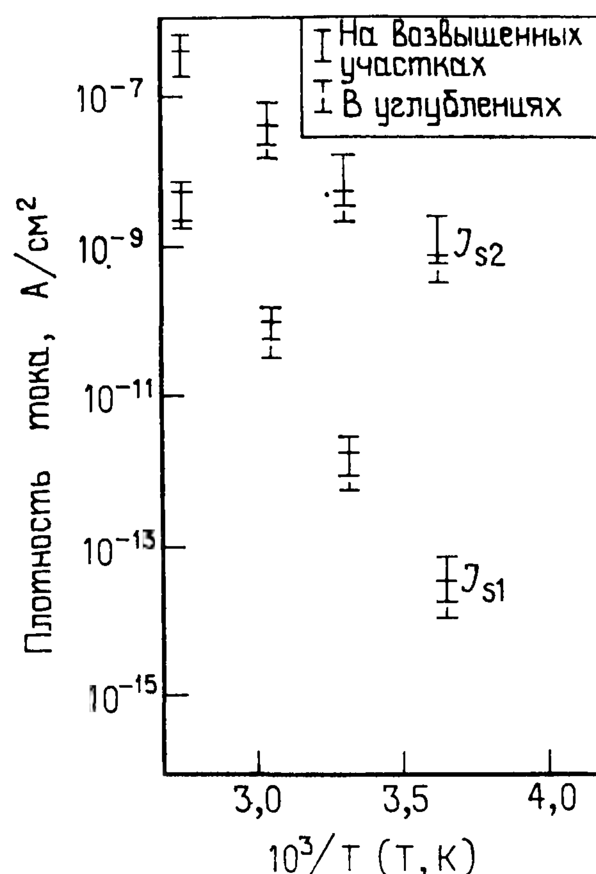


Рис. 5.4. Температурные зависимости диффузионной J_{s1} и рекомбинационно-генерационной J_{s2} составляющих плотности обратного тока насыщения диодов, изготовленных на возвышенных участках пленки кремния и в углублениях поверхности [16].

[36], подобраны режимы процесса гидрогенизации, обеспечивающие устранение всех потенциальных барьеров (которые могут быть обнаружены известными способами) на границах зерен, заключенных в поверхностном слое кремния толщиной 0,2...0,5 мм. Важными параметрами, определяющими эффективность процесса пассивации, являются форма разряда, возбуждаемого в водороде, плотность плазмы, а также температура и качество поверхности слоя поликристаллического кремния.

С помощью изящного эксперимента, состоявшего в изготовлении нескольких мезадиодов на отдельных участках поликристаллической эпитаксиальной пленки Si (выращенной на подложке из металлургического кремния) с различной микроструктурой и измерении их темновых вольт-амперных характеристик, Чу и др. [16] установили, что фотоэлектрические свойства элементов зависят от микроструктуры пленки. В полученных диодах реализуются два механизма протекания тока, которым отвечают $n_1=1$ и $n_2>1{,}5$. Значения J_{s1} диодов, расположенных на возвышенных участках поверхности пленки Si и в углублениях, совпадают с J_{s1} монокристаллических эпитаксиальных диодов, имеющих аналогичные значения удельного сопротивления и толщины n- и p-областей. Плотности обрат-

ного тока насыщения J_{s2} диодов, находящихся на возвышенных участках, и монокристаллических диодов одинаковы. Повышенные значения J_{s2} диодов, изготовленных в углублениях поверхности пленки Si и содержащих хаотически ориентированные кристаллиты, дают основание предположить, что в области границ зерен содержится большое количество рекомбинационных центров. С помощью температурных зависимостей J_{s1} и J_{s2} (см. рис. 5.4) определены соответствующие значения высоты барьеров Φ_{B1} и Φ_{B2}: для диодов, находящихся в углублениях, $\Phi_{B1}=1{,}17\ldots1{,}24$ эВ и $\Phi_{B2}=0{,}53\ldots0{,}63$ эВ, а для диодов, расположенных на возвышенных участках, $\Phi_{B1}=1{,}19\ldots1{,}24$ эВ и $\Phi_{B2}=0{,}58\ldots0{,}66$ эВ. Эти значения согласуются с предсказанными теоретически, а именно: $\Phi_{B1}=E_g$ и $\Phi_{B2}=1/2E_g$.

Диодные характеристики солнечных элементов на основе тонких дендритных пленок кремния, получаемых на подложках из оксида алюминия [22], отличаются от ранее рассмотренных характеристик. Протекание темнового тока в этих элементах обусловлено процессами, происходящими в области пространственного заряда, причем ток изменяется пропорционально квадрату напряжения. Вероятно, важную роль в этих процессах играют глубокие примесные уровни.

5.4.3 Механизмы потерь

Как показывает проведенный выше анализ, характеристики тонкопленочных кремниевых солнечных элементов в значительной степени зависят от свойств границ зерен. Низкая эффективность собирания неосновных носителей заряда вследствие их интенсивной рекомбинации на границах зерен и невысокое качество p—n-перехода являются двумя основными факторами, отрицательно влияющими на характеристики тонкопленочных поликристаллических солнечных элементов. К результатам оценочных расчетов некоторых авторов [23], определявших размер зерен, который обеспечивает достижение КПД выше 10 %, следует относиться критически, поскольку на процесс переноса неосновных носителей заряда, помимо границ зерен, могут влиять глубокие примесные уровни, концентрация легирующей примеси, дефекты микроструктуры (например, дислокации и вакансии) и механические напряжения.

Кард и Хуанг [37] провели теоретическое исследование тонкопленочных кремниевых элементов с барьером Шоттки с учетом таких параметров, как концентрация легирующей примеси, размер зерен, разность потенциалов, возникающая на межзеренных границах, и плотность состояний на границах зерен. Кард и Янг [33] изучали влияние интенсивности излучения на высоту потенциального барьера на границах зерен. Важный результат, полученный в ходе исследований этих эле-

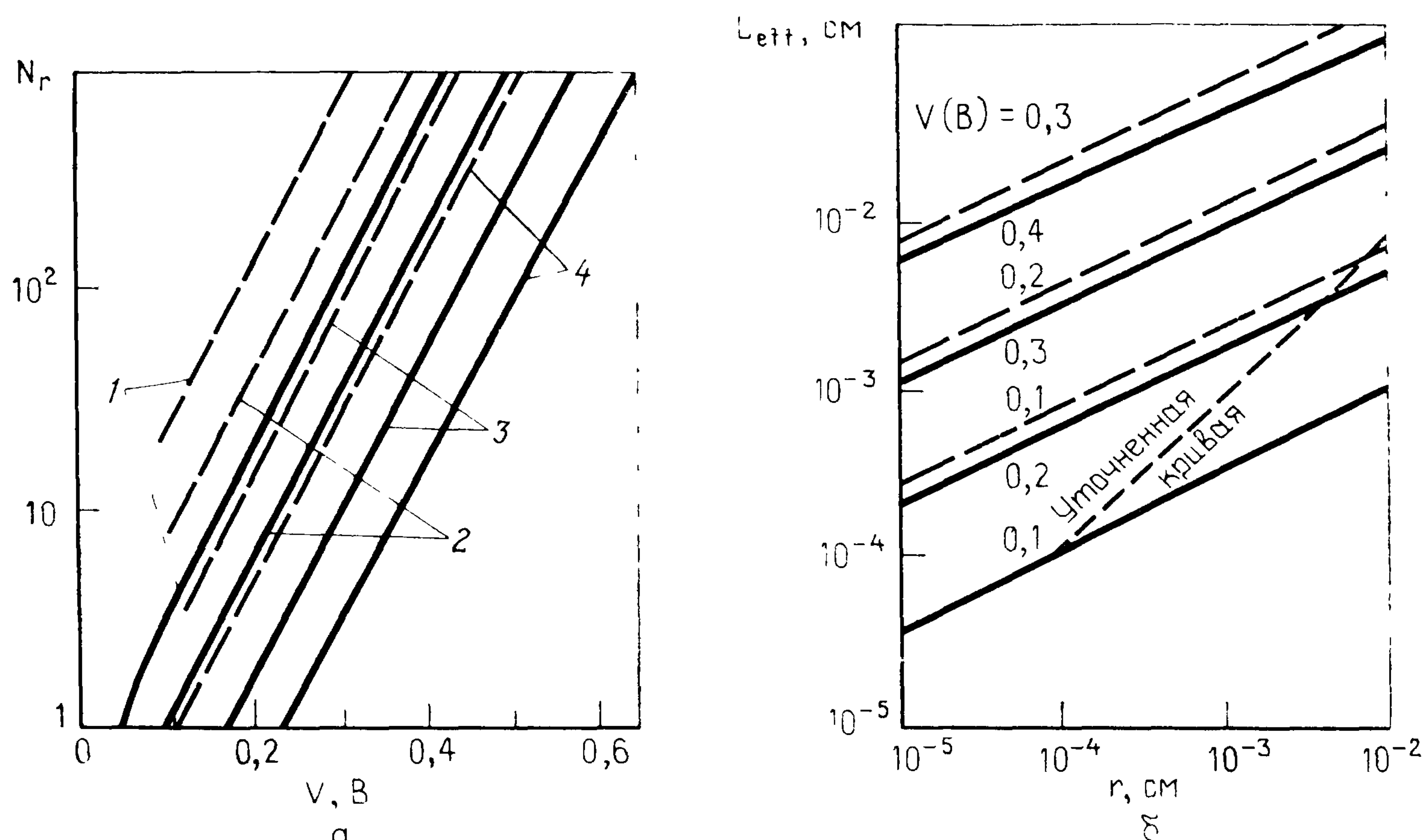


Рис. 5.5. Теоретические зависимости относительного количества N_r границ зерен, содержащих активные рекомбинационные центры, от напряжения смещения V, приложенного к элементу с барьером Шоттки, при различных размерах зерен: 10^{-5} см (*1*), 10^{-4} см (*2*), 10^{-3} см (*3*) и 10^{-2} см (*4*) (*а*); зависимости эффективной диффузионной длины L_{eff} неосновных носителей заряда от размера зерен r при различных напряжениях смещения V (*б*) [37]; сплошные линии соответствуют высоте потенциального барьера на границах зерен $\Phi_g = 0,5$ В, штриховые линии — $\Phi_g = 0,6$ В.

ментов, состоит в том, что относительное количество границ зерен, содержащих активные рекомбинационные центры, зависит от напряжения смещения (см. рис. 5.5, *а*) [37]. На рис. 5.5, *б* показаны зависимости эффективной диффузионной длины неосновных носителей заряда от размера зерен при различных напряжениях смещения для двух значений разности потенциалов на границах зерен. Ву и др. [38] изготовили солнечные элементы с барьером Шоттки на основе алюминия и поликристаллического кремния и установили, что малоугловые границы зерен почти не влияют на вольт-амперные характеристики. Согласно измерениям, диодный коэффициент элементов, содержащих двойники и малоугловые границы зерен, равен 1,17. При наличии большеугловых границ зерен, на которых сосредоточены центры рекомбинации и ловушки, вольт-амперные и низкочастотные вольт-фарадные характеристики элементов существенно изменяются вследствие увеличения рекомбинационного тока и снижения эффективной подвижности носителей заряда.

Рекомбинационные процессы вызывают потери носителей заряда. Влияние микроструктуры и, следовательно, условий осаждения пленок на потери носителей изучено довольно подробно, тогда как детальных исследований потерь излучения

до сих пор не проводилось. Поскольку кремний относится к полупроводникам с непрямыми оптическими переходами и имеет низкий коэффициент поглощения, для достаточно полного использования света необходимы пленки большой толщины. В тонкопленочных кремниевых солнечных элементах толщиной 30...50 мкм значительная доля поступающего излучения теряется вследствие недостаточного поглощения. Кроме того, имеются потери излучения, связанные с отражением, наличие которых также приводит к уменьшению тока короткого замыкания. На поверхность солнечных элементов, как правило, наносят просветляющие покрытия, однако нет уверенности в том, что они оптимальны для тонкопленочных элементов[1].

5.5. Направления дальнейших исследований

Разработки в области создания эпитаксиальных кремниевых тонкопленочных солнечных элементов достигли достаточно высокого уровня. Из элементов большой площади необходимо изготовить панели и модули, а затем с целью изучения их устойчивости к воздействию окружающей среды провести испытания в естественных условиях и ускоренные ресурсные испытания. Как показывает опыт эксплуатации массивных кремниевых солнечных элементов, Si является стабильным материалом, однако следует помнить о том, что в тонких пленках с высоким отношением площади поверхности к объему, большой плотностью дефектов и специфической микроструктурой возможно ускоренное протекание химических реакций и диффузии. Поэтому было бы разумно изучить явления, обусловливающие деградацию тонкопленочных кремниевых элементов. Затем в условиях опытного производства необходимо освоить изготовление высокоэффективных элементов большой площади и показать, что выпуск этой продукции экономически оправдан.

Дальнейшее повышение эффективности солнечных элементов требует планомерного широкого изучения материаловедческих проблем, связанных с получением тонкопленочных структур. В первую очередь необходимы: 1) детальное исследование процесса осаждения и влияния его параметров на микроструктуру выращиваемых пленок; 2) разработка (на основе ранее полученных результатов) метода осаждения крупнозернистых высококачественных пленок большой площади с низкими концентрациями глубоких примесных уровней и дефектов микроструктуры, таких, как дислокации и вакансии; 3) исследование

---

[1] В СССР разработаны и используются на практике просветляющие покрытия для всех типов солнечных элементов, в том числе для тонкопленочных (см. список дополнительной литературы [25]).— *Прим. ред.*

свойств границ зерен; 4) осуществление пассивации границ зерен посредством гидрогенизации или легирования (возможно одновременное применение обоих процессов); 5) разработка соответствующей конструкции элементов с учетом результатов анализа потерь излучения и носителей заряда. При решении последнего из перечисленных вопросов потребуется проведение оптимизации толщины базового и верхнего слоев, структуры контактной сетки, параметров просветляющего покрытия и отражающего тыльного контакта, а также профиля распределения примеси в поверхностном слое. Кроме того, необходимо исследовать возможность повышения эффективности собирания носителей заряда за счет уменьшения толщины фотоактивного слоя и создания высокоотражающего тыльного контакта. В элементе такой конструкции, предложенной Редфилдом [39], двукратное прохождение света через слой кремния обеспечит достаточно полное его поглощение.

Глава 6
СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

6.1. Введение

В 1969 г. Читтик и др. [1] опубликовали предварительные результаты исследований по осаждению гидрогенизированного аморфного кремния (в дальнейшем обозначаемого a-Si:H) и его легированию фосфором, обеспечивающему получение твердого раствора замещения. В 1976 г. Спир и др. [2], подробно изучив свойства пленок a-Si:H, легированных различными примесями [3], впервые создали *p—n*-переходы в a-Si:H. Солнечные элементы на основе a-Si:H были изготовлены в исследовательских лабораториях фирмы RCA [4, 5]. Фотоэффект наблюдался в приборах нескольких типов: с *p—n*- и *p—i—n*-структурами, барьером Шоттки и гетеропереходом.

После того как была продемонстрирована возможность применения гидрогенизированного аморфного кремния в фотоэлектрических преобразователях энергии, этот материал привлек внимание исследователей всего мира, о чем свидетельствует резко возросшее количество научных публикаций [6—35], обзоров [36—39] и конференций [40] по данному вопросу. Это вызвано следующими причинами. Технологию изготовления элементов, основанную на процессе осаждения a-Si:H в тлеющем разряде (иначе называемом плазменным осаждением), по-видимому, можно успешно использовать для создания дешевых солнечных батарей большой площади на недорогих подложках в условиях автоматизированного поточного производства [41]. Общая стоимость применяемого материала оказывается крайне низкой, так как элементы с приемлемыми характеристиками могут быть изготовлены на основе очень тонких пленок кремния (толщиной ~1 мкм), осаждение которых осуществляется непосредственно из материала исходного сырья (силана) без промежуточных процессов его превращения в слиточный или порошкообразный кремний. Поскольку кремний широко распространен в природе, его получение в необходимом количестве не вызывает затруднений. Аморфный кремний

имеет более благоприятную для эффективного преобразования солнечного излучения ширину запрещенной зоны (~1,6 эВ [42]), чем кристаллический. Будучи полупроводником с прямыми оптическими переходами, он обладает высоким коэффициентом поглощения света [42, 43]. В пленке аморфного кремния толщиной 1 мкм поглощается до 70 % падающего излучения (в условиях AM1) с энергией более 1,6 эВ. Согласно теоретическим оценкам, предельный КПД солнечных элементов на основе a-Si : H составляет 15 % [5, 30].

Основным стимулом к исследованию гидрогенизированного аморфного кремния является реальная возможность крупномасштабного применения фотоэлектрических преобразователей, поэтому особое внимание уделяется созданию приборов на основе a-Si : H (разработке конструкций, анализу свойств перехода и выявлению причин потерь энергии). В то же время еще недостаточно глубоко изучены кинетические явления, механизм легирования, оптические характеристики и особенности микроструктуры a-Si : H. Кроме того, известные технологические методы недостаточно совершенны для того, чтобы обеспечить получение пленок с требуемыми свойствами. Таким образом, существует еще много проблем, для решения которых необходимы интенсивные экспериментальные и теоретические исследования аморфного материала.

Несмотря на то что некоторые свойства пленок аморфного кремния аналогичны свойствам массивных монокристаллов и тонких поликристаллических пленок, а действие солнечных элементов, изготовляемых из аморфного кремния и из обычных материалов, основано на одних и тех же принципах, в силу существования особых свойств пленок a-Si : H аморфные элементы обладают специфическими характеристиками. Имеется большое количество публикаций по вопросам, связанным с разработкой солнечных элементов на основе a-Si : H. Несомненно, аморфные материалы и соответствующие элементы заслуживают подробного рассмотрения. Обсуждению свойств аморфных полупроводников (в первую очередь a-Si : H) и изготовляемых на их основе фотоэлектрических приборов посвящена данная глава.

6.2. Кинетические явления в аморфных материалах

Статическая удельная проводимость ряда аморфных полупроводников в общем случае может быть представлена в виде

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT). \qquad (6.1)$$

Здесь E_A — энергия активации, обычно равная 0,5...1,0 эВ [44]. Для многих аморфных халькогенидных полупроводников $\sigma_0 \approx 10^3$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$. При температуре 300 К этим параметрам

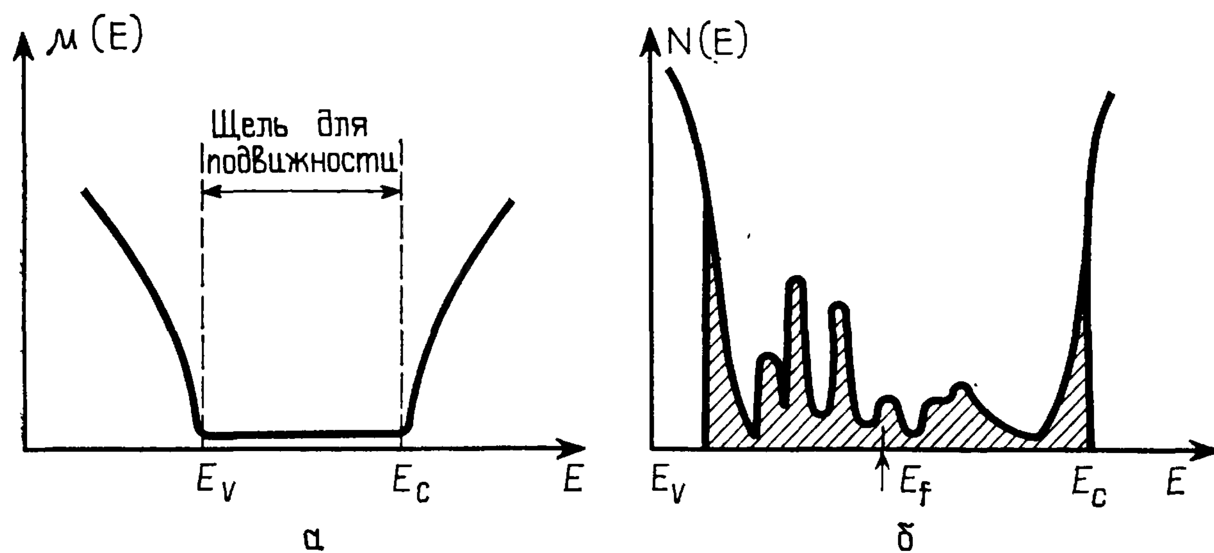


Рис. 6.1. Зависимости подвижности μ (*E*) носителей заряда (*а*) и плотности состояний *N* (*E*) (*б*) от энергии *E* в аморфных полупроводниках. E_f — уровень Ферми, E_c и E_v — пороги подвижности, соответствующие дну зоны проводимости и вершине валентной зоны в кристаллических полупроводниках

отвечают значения удельной проводимости в пределах 10^{-3}... ...10^{-13} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Кривая зависимости подвижности носителей от энергии $\mu(E)$ имеет области резкого снижения подвижности при энергиях, соответствующих дну зоны проводимости E_c и вершине валентной зоны E_v (см. рис. 6.1, *а*). Эти области называются порогами подвижности, и при $T \neq 0$ в интервале энергий, заключенных между E_c и E_v, $\mu(E)$ принимает очень низкие (но не нулевые) значения. Указанный интервал энергий может быть назван «щелью для подвижности», а величина E_A, входящая в уравнение (6.1), представляет собой энергию, которая обеспечивает переход носителей заряда через область низких значений подвижности.

6.2.1 Модели энергетических зон

Для описания процесса переноса носителей заряда в аморфных полупроводниках предложено несколько моделей зонной структуры. Общая для всех моделей посылка состоит в том, что в хвостах энергетических зон существуют локализованные состояния. Их появление связано с пространственными флуктуациями потенциала, обусловленными отсутствием упорядоченной структуры у аморфных материалов.

Коэн, Фритцше и Овшински [45] разработали модель энергетических зон в халькогенидных стеклах, согласно которой «хвосты» плотности состояний, вызванные наличием хаотически распределенных структурных дефектов, проникают на значительную глубину в запрещенную зону идеального полупроводника, причем степень разупорядочения структуры настолько велика, что хвосты состояний, соответствующие зоне проводимости и валентной зоне, перекрываются и в середине запре-

щенной зоны сосредоточивается большое количество локализованных состояний. Вследствие этого происходит перераспределение электронов и появляются заполненные, отрицательно заряженные состояния в хвосте, прилегающем к зоне проводимости, и свободные, положительно заряженные состояния — в хвосте, связанном с валентной зоной. Эти процессы вызывают самокомпенсацию материала, в результате чего уровень Ферми занимает фиксированное положение вблизи середины запрещенной зоны. Данная модель позволяет объяснить электрические свойства халькогенидных стекол. Однако аморфные халькогениды обладают высокой оптической прозрачностью за краем поглощения, имеющим резкую границу, что не согласуется с предположением о глубоком проникновении хвостов плотности состояний в запрещенную зону. Рассматриваемая модель в большей степени подходит для описания свойств аморфного кремния, в котором свет поглощается значительно сильнее, чем в соответствующих кристаллических образцах.

Согласно модели Дэвиса — Мотта [46], узкие хвосты локализованных состояний проникают в запрещенную зону на небольшую глубину, равную нескольким десятым долям электронвольта. Дефекты, свойственные неупорядоченным структурам, такие, как ненасыщенные связи и вакансии, вызывают появление вблизи середины запрещенной зоны области компенсированных уровней, которая может расщепляться на полосы, содержащие уровни либо донорного, либо акцепторного типа, при этом уровень Ферми оказывается «привязан» к середине запрещенной зоны. На границах, разделяющих области делокализованных и локализованных состояний, подвижность носителей резко изменяется на несколько порядков величины, что позволяет ввести понятие «порогов подвижности» (интервал энергий, заключенных между E_c и E_v, называемый щелью для подвижности, является псевдозапрещенной зоной). Однако, по мнению Коэна [47], подвижность носителей в зоне делокализованных состояний плавно уменьшается в области порога подвижности, не претерпевая резкого изменения.

Следует отметить, что в реальных аморфных полупроводниках не наблюдается монотонного уменьшения плотности локализованных состояний по мере удаления от порогов подвижности, а, как показано на рис. 6.1, *б*, в отдельных диапазонах энергий существуют отчетливо выраженные пики плотности состояний. Появление этих состояний связано с наличием дефектов, природу которых не всегда удается установить. Положение уровня Ферми в значительной степени зависит от характера распределения носителей заряда в локализованных состояниях.

Эмин [48] предложил модель «поляронов малого радиуса», основанную на том, что для некристаллического твердого тела

с разупорядоченной структурой характерна тенденция к уменьшению подвижности носителей и их локализации вблизи атомов. Если носитель заряда находится в локализованном состоянии в течение некоторого времени, достаточного для изменения взаимного расположения атомов, то в результате смещения ближайших к нему атомов образуется полярон малого радиуса [1)].

6.2.2 Электронные свойства

Согласно модели Дэвиса — Мотта, в аморфных полупроводниках реализуются три механизма проводимости, относительное влияние которых на полную проводимость неодинаково в различных диапазонах температур. При очень низких температурах проводимость обусловлена термически активированными туннельными переходами носителей заряда между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми. В области промежуточных температур носители переходят в локализованные состояния, содержащиеся в хвостах энергетических зон, и их перенос по этим состояниям осуществляется за счет прыжкового механизма. При высоких температурах носители заряда совершают переходы через щель для подвижности в зону делокализованных состояний.

6.2.2.1 Проводимость в зоне делокализованных состояний

При отсутствии вырождения и постоянных значениях плотности состояний и подвижности носителей заряда удельную проводимость полупроводника можно представить в виде

$$\sigma = qN(E_c)\,kT\,\mu_c \exp\left[-(E_c - E_f)/kT\right]. \qquad (6.2)$$

Здесь μ_c — среднее значение подвижности, а $N(E_c)$ — плотность состояний вблизи края зоны проводимости. Согласно результатам Мотта [49], подвижность носителей равна

$$\mu_c = 0{,}078qa^2 B/\hbar kT. \qquad (6.3)$$

Здесь a — расстояние между атомами и B — ширина зоны делокализованных состояний. Если a=0,2 нм и B=5 эВ, то при комнатной температуре μ_c=10 см^2/(В·с). При таком значении подвижности средняя длина свободного пробега носителей заряда сравнима с расстоянием между атомами.

[1)] Полярон представляет собой объект, состоящий из заряженной частицы и созданного ею «облака» поляризации. Размер полярона определяется радиусом облака поляризации; если он приблизительно равен расстоянию между атомами, то говорят о поляронах малого радиуса. — *Прим. перев.*

Полагая, что перемещение носителей носит характер броуновского движения, и используя соотношение Эйнштейна, Коэн [47] получил следующее выражение для их подвижности:

$$\mu_c = \frac{1}{6}(qa^2/kT)\,\nu = qD/kT. \qquad (6.4)$$

Здесь D — коэффициент диффузии, записываемый в виде

$$D = \frac{1}{6}\nu a^2, \qquad (6.5)$$

ν — частота переходов. Следует отметить, что величина μ_c, определяемая с помощью уравнений (6.3) и (6.4), имеет температурную зависимость одного и того же вида.

Поскольку подвижность носителей в зоне делокализованных состояний изменяется пропорционально $1/kT$, для удельной проводимости справедливо соотношение

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(E_c - E_f)/kT]. \qquad (6.6)$$

Если предположить, что величина $E_c - E_f$ является линейной функцией температуры

$$E_c - E_f = E(0) - \gamma T, \qquad (6.7)$$

где $E(0)$ — значение $E_c - E_f$ при $T=$ К, то удельную проводимость можно представить в виде

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\gamma/k)\exp[-E(0)/kT] = C_0 \exp[-E(0)/kT]. \qquad (6.8)$$

Здесь

$$C_0 = qN(E_c)\,kT\,\mu_c \exp(\gamma/k). \qquad (6.9)$$

У многих аморфных полупроводников $\sigma_0 = 10\ldots10^3$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ а типичные значения γ для халькогенидных стекол заключены в пределах $2\cdot10^{-4}\ldots4\cdot10^{-4}$ эВ/К.

Хиндли [50] и Фридман [51], исходя из модели «случайных фаз», получили следующее выражение для статической удельной проводимости в зоне делокализованных состояний:

$$\sigma = (2\pi q^2/3\hbar a)\,\{Za^6J^2[N(E_c)]^2\}\exp[-(E_c - E_f)/kT]. \qquad (6.10)$$

Здесь Z — координационное число и J — обменный интеграл. Если уравнение (6.9) представить в виде (6.6), то подвижность носителей равна

$$\mu_c = (2\pi qa^2/3\hbar)\,Z\,[(J/kT)\,a^3JN(E_c)]. \qquad (6.11)$$

6.2.2.2 Проводимость по локализованным состояниям в хвостах энергетических зон

Поскольку волновые функции электронов локализованы, то $\sigma(E)=0$ и перенос носителей заряда может осуществляться только за счет прыжкового механизма. Для подвижности носителей μ_h, обусловленной этим механизмом проводимости, справедливо соотношение

$$\mu_h=\mu_0 \exp[-W(E)/kT]. \quad (6.12)$$

Предэкспоненциальный множитель μ_0 можно представить в виде

$$\mu_0=\frac{1}{6}\nu_{ph}qR^2/kT. \quad (6.13)$$

Здесь ν_{ph} — частота фононов и R — длина прыжка. Подставив в соотношение (6.13) значения $\nu_{ph}=10^{13}$ Гц и $W=kT$ при комнатной температуре, получим значение подвижности носителей $\mu_h \sim 10^{-2}$ см^2/(В·с), которое оказывается примерно на два порядка величины меньше μ_c.

Если предположить, что распределение плотности состояний $N(E)$ (в единице объема вещества) по энергиям описывается соотношением

$$N(E)=[N(E_c)/E_A^s](E-E_a)^s, \quad (6.14)$$

где $E_A=E_c-E_a$, то удельная проводимость равна

$$\sigma_h=\sigma_{0h}(kT/E_A)^s C \exp[-(E_a-E_f+W)/kT]. \quad (6.15)$$

Здесь

$$\sigma_{0h}=\frac{1}{6}\nu_{ph}q^2R^2N(E_c), \quad (6.16)$$

$$C=s!-\left(\frac{E_A}{kT}\right)^s \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)\left[1+s\left(\frac{kT}{E_A}\right)+s(s-1)\left(\frac{kT}{E_A}\right)^2+\ldots\right], \quad (6.17)$$

W — разность энергий, соответствующих начальному и конечному состояниям при переходе.

При линейном распределении плотности состояний по энергиям ($s=1$) уравнение для удельной проводимости принимает вид

$$\sigma_h=\sigma_{0h}(kT/E_A)C_1 \exp[-(E_a-E_f+W)/kT]. \quad (6.18)$$

Здесь

$$C_1=1-[1-(E_A/kT)]\exp(-E_A/kT). \quad (6.19)$$

6.2.2.3 Проводимость по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми

Полагают, что переход электронов из одного локализованного состояния в другое происходит при участии фононов. Если разность энергий, отвечающих этим состояниям, равна W, то вероятность прыжкового перехода можно представить в виде

$$p = \nu_{ph} \exp\left[-2\alpha R - (W/kT)\right]. \tag{6.20}$$

Здесь R — длина прыжка (при высоких температурах эта величина равна расстоянию между атомами), а параметр α характеризует размер локализации волновой функции электрона. С помощью соотношения Эйнштейна при $D = pR^2/6$ можно получить следующее выражение для удельной проводимости:

$$\sigma = \frac{1}{6} q^2 p R^2 N(E_f), \tag{6.21}$$

где $N(E_f)$ — плотность состояний при энергии, соответствующей уровню Ферми. После подстановки величины p из уравнения (6.20) в (6.21) получаем

$$\sigma = \frac{1}{6} q^2 R^2 \nu_{ph} N(E_f) \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT). \tag{6.22}$$

При понижении температуры число и энергия фононов, равно как и вероятность переходов, требующих участия фононов высоких энергий, уменьшаются. Носители заряда, «выбирая» энергетически эквивалентные состояния, вынуждены совершать прыжки на большее расстояние. Этот механизм переходов носит название «проводимости с переменной длиной прыжка». Для переходов на' соседние состояния значения величины $\exp[-2\alpha R - (W/kT)]$ не максимальны. Наиболее характерная длина прыжка, согласно результатам Мотта [53], равна

$$R = [9/8\pi\alpha N(E_f) kT]^{1/4}, \tag{6.23}$$

а вероятность переходов определяется соотношением

$$p = \nu_{ph} \exp\left(-A/T^{1/4}\right), \tag{6.24}$$

где $A = 2{,}1[\alpha^3/kN(E_f)]^{1/4}$. Температурную зависимость удельной проводимости можно теперь представить в виде

$$\sigma = \frac{1}{6} R^2 q^2 \nu_{ph} N(E_f) \exp\left(-A/T^{1/4}\right) \tag{6.25}$$

или

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp\left(-A/T^{1/4}\right). \tag{6.26}$$

Здесь предэкспоненциальный множитель $\sigma_0(T)$ равен

$$\sigma_0(T) = \frac{q^2 \nu_{ph}}{2(8\pi)^{1/2}} \left[\frac{N(E_f)}{\alpha kT}\right]^{1/2}. \tag{6.27}$$

Следует отметить, что при анализе проводимости с переменной длиной прыжка Мотт исходил из нескольких упрощающих предположений и не учитывал энергетической зависимости плотности состояний вблизи уровня Ферми E_f, корреляционных эффектов при туннелировании носителей, многофононных процессов и электрон-фононного взаимодействия. Несмотря на то что зависимость $\ln\sigma \sim T^{-1/4}$ многократно подтверждена экспериментально, величина $N(E_f)$, определяемая из уравнения для $\sigma_0(T)$, имеет чрезмерно высокие значения. Несколькими авторами показано, что на результаты теоретического описания процесса проводимости с переменной длиной прыжка существенное влияние оказывает вид функции распределения плотности состояний по энергиям.

6.3. Осаждение гидрогенизированного аморфного кремния

Электронные свойства аморфных полупроводников в значительной степени зависят от метода их получения. Так, например, процесс переноса носителей заряда в аморфном кремнии, осаждаемом посредством вакуумного испарения, и оптические свойства этого материала полностью определяются влиянием структурных дефектов, при наличии которых образуются состояния, локализованные в диапазоне энергий, соответствующем щели для подвижности. Поскольку в первых экспериментах по осаждению пленок аморфного кремния с помощью вакуумного испарения и ионного распыления получаемые образцы всегда содержали большое количество дефектов, сложилось мнение, что возможность легирования пленок аморфных полупроводников отсутствует. Основанием для такого вывода послужили экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в аморфном кремнии, создаваемом традиционными методами, в частности вакуумным испарением, высокая концентрация дефектов (ненасыщенных связей) обусловливает настолько большую плотность локализованных состояний ($\sim 10^{20}$ см$^{-3}$), что уровень Ферми занимает строго фиксированное и стабильное положение. Поэтому можно предположить, что именно водород, присутствующий в пленках a-Si : H, осаждаемых в тлеющем разряде, существенным образом изменяет их свойства.

Несколькими исследователями [54, 55] было установлено, что при введении в аморфный германий металлических примесей в концентрации, достигающей 40 % [1]), свободные химиче-

[1]) Здесь и в дальнейшем речь идет об атомном содержании примеси.— *Прим. перев.*

ские связи насыщаются. Такую же роль играют атомы H, которые проникают в пленки, выращиваемые в водородсодержащей атмосфере. В результате компенсации ненасыщенных связей водородом концентрация дефектов [60] и величина прыжковой проводимости [61] значительно уменьшаются, фотопроводимость [32] и интенсивность фотолюминесценции [33, 62] увеличиваются, а край оптического поглощения смещается в область более высоких энергий [63]. В ряде работ [28, 56—59] показано, что в пленках a-Si:H, осаждаемых в тлеющем разряде, концентрация водорода обычно составляет 5...50 %, поэтому гидрогенизированный аморфный кремний по существу является сплавом. В последние годы некоторыми авторами [6, 14] исследована возможность использования в фотоэлектрических преобразователях аморфного сплава кремния с фтором и водородом (a-Si:F:H). Введение в аморфный кремний атомов H и F обеспечивает относительно низкие значения плотности состояний в запрещенной зоне (менее 10^{17} $см^{-3}$), что облегчает легирование материала как донорными, так и акцепторными примесями.

Атомарный водород удается также внедрять в пленки аморфного кремния в процессе их осаждения, осуществляемого с помощью высокочастотного ионного распыления [24, 64] и пиролиза [38]. Фотоэффект был обнаружен в структурах, изготовленных на основе пленок, нанесенных посредством высокочастотного ионного распыления [65]. Важная роль водорода в снижении плотности локализованных состояний в полупроводниках с тетраэдрическим расположением атомов была выявлена при изучении аморфных пленок, создаваемых методом ионного распыления [66]. Пленки аморфного кремния получают также с помощью вакуумного испарения [67], ионного осаждения [68], нанесения в дуговом и коронном разрядах [23], магнетронного ионного распыления [40] и ионной имплантации [40].

Пленки a-Si:H обладают высокой фотопроводимостью и большим удельным сопротивлением и при легировании могут приобретать проводимость как *p*-, так и *n*-типов. Эти свойства пленок не только полезны, но и необходимы для создания солнечных элементов с хорошими фотоэлектрическими характеристиками. Для изготовления приборов в наибольшей степени подходят пленки, осаждаемые в тлеющем разряде, возбуждаемом в силане. Получаемые на их основе солнечные элементы имеют КПД 5...10 % [14, 37—39]. Элементы, создаваемые с помощью высокочастотного ионного распыления, обладают худшими характеристиками, однако в силу ряда особенностей процесса распыления его можно признать перспективным для приготовления тонких пленок. Рассмотрим кратко условия осаждения a-Si:H в тлеющем разряде и в системах для высокочастотного ионного распыления.

6.3.1 Осаждение в тлеющем разряде

В наиболее ранних работах возбуждение безэлектродного тлеющего разряда осуществлялось с помощью внешнего витка [1]. Рабочая частота обычно составляла 0,5...13,5 МГц, а давление силана SiH_4 — 10...270 Па. При скорости потока газа (в стандартных условиях) 0,2...5,0 см³/мин пленки осаждались со скоростью 10...100 нм/мин. Однако из-за небольших размеров разрядной камеры они были неоднородны.

Пленки более высокого качества наносят в системах с высокочастотным тлеющим разрядом, возбуждаемым с помощью конденсатора [69]. В этом случае на плоскопараллельные электроды, находящиеся внутри разрядной камеры, подается переменное напряжение частотой 13,5 МГц. При давлении 0,7... ...33 Па и скорости потока силана (в стандартных условиях) 10...30 см³/мин скорость осаждения пленок составляет около 50 нм/мин. Если к электродам дополнительно приложить постоянное напряжение смещения, то пленки, образующиеся на аноде и катоде, могут обладать различными свойствами [70].

В тлеющем разряде постоянного тока, возбуждаемом в силане при давлении ~130 Па, при вариациях плотности катодного тока в пределах 0,2...2,0 мА/см² скорость осаждения пленки на подложке, служащей катодом, может изменяться от 0,1 до 1 мкм/мин. При использовании в качестве подложки анода скорость осаждения уменьшается примерно на порядок величины.

Пленки a-Si : H, получаемые на подложках, нагретых до температуры 200...400 °C, как правило, имеют хорошие электронные свойства. Следует отметить, что низкое давление газа способствует однородному осаждению гидрогенизированного аморфного кремния на всех участках подложки [37—39]. При высоком давлении газа создаются благоприятные условия для полимеризации и образуются тусклые, сильно рассеивающие свет пленки a-Si : H, в которых в виде включений содержатся захваченные из паровой фазы кластеры дисилана Si_2H_6 и трисилана Si_3H_8 [27]. Исследование свойств пленок показывает, что их качество в значительной степени определяется температурой подложки и мощностью разряда. Влияние других параметров процесса осаждения, таких как расположение подложки, форма реакционной камеры, давление и скорость потока газа, изучено недостаточно глубоко. Имеются данные о том, что при загрязнении исходного газа водородом или азотом характеристики приборов ухудшаются [39].

6.3.2 Высокочастотное ионное распыление

К преимуществам метода ионного распыления относятся: возможность осаждения a-Si:H при отсутствии токсичных газов, более точный контроль условий конденсации и меньшая степень загрязнения пленок кислородом и азотом.

Гидрогенизированный аморфный кремний осаждают, распыляя кремниевую мишень в водородсодержащей атмосфере. Для получения собственно a-Si:H используют мишень из нелегированного кремния, а при нанесении пленок a-Si:H *n*- или *p*-типов проводимости источником вещества служит кремний, легированный фосфором или бором. Легирование пленок можно также осуществлять посредством введения в систему (в процессе распыления) гидридов фосфора или бора. Андерсон и др. [32, 60—63] подробно исследовали свойства пленок a-Si:H, создаваемых методом высокочастотного ионного распыления, и определили оптимальные значения двух параметров процесса осаждения: температуры подложки (~200 °C) и парциального давления водорода (~0,7 Па). Однако, как показали измерения фотопроводимости и интенсивности люминесценции, даже при оптимальных условиях нанесения пленок плотность состояний в запрещенной зоне не снижается до уровня, свойственного пленкам a-Si:H, выращиваемым в тлеющем разряде. Вследствие этого приборы на основе гидрогенизированного аморфного кремния, получаемого с помощью ионного распыления, имеют худшие характеристики.

Высокая плотность локализованных состояний в аморфном кремнии, осаждаемом методом ионного распыления, вероятно, связана с наличием дефектов, образующихся при соударении с растущей пленкой быстрых атомов кремния [22], которые приобретают высокую энергию вследствие низкого давления газа (обычно равного ~0,7 Па), сильного ускоряющего напряжения (~1,5 кВ) и большой удельной мощности (~1,6 Вт/см^2) высокочастотного разряда (отметим для сравнения, что тлеющий разряд в силане возбуждается при напряжении 650...800 В). Таким образом, помимо снижения плотности локализованных состояний посредством гидрогенизации необходимы дополнительные меры для устранения дефектов указанного типа. С целью максимально полного насыщения свободных связей Песлер и др. [71] вводили большее количество компенсирующих примесных атомов. Другой способ [72] уменьшения концентрации дефектов, появляющихся в результате соударения атомов кремния с выращиваемой пленкой, успешно применявшийся несколькими авторами [22, 24, 72], связан с увеличением парциального давления аргона (примерно до 4 Па) при нанесении a-Si:H. В этом случае образуются пленки более высокого качества, сравнимые по свойст-

вам (фотопроводимости, фотолюминесценции, оптическим характеристикам и параметрам процесса переноса носителей заряда) с пленками a-Si:H, получаемыми в тлеющем разряде. Что же касается механизма устранения дефектов в данных пленках, то по этому вопросу существуют различные мнения.

6.3.3 Пиролиз силана

При осуществлении пиролиза силана температура реакции и давление в камере выбираются с учетом физического состояния исходного вещества (газообразная или твердая фаза). В процессе осаждения состав пленки непрерывно изменяется: по мере увеличения ее толщины концентрация водорода уменьшается. В начальный период роста пленки ее состав описывается эмпирической формулой SiH_2, а на более поздних стадиях реакции образуется слой a-Si:H.

6.3.4 Кинетика процесса осаждения в тлеющем разряде

Изучению кинетики осаждения a-Si:H в тлеющем разряде, или химических аспектов этого процесса, посвящено немного работ. С помощью масс-спектрального анализа установлено, что в плазме SiH_4 в довольно большом количестве содержатся дигидриды (SiH_2^+) и тригидриды (SiH_3^+) кремния, концентрация же высших силанов (Si_xH_y, $x>2$) меняется в зависимости от условий осаждения. Вопрос о влиянии состава плазмы на качество пленок a-Si:H остается дискуссионным, тем не менее исследование гидрогенизированного аморфного кремния, получаемого в различных условиях, показывает, что наличие в плазме моногидрида кремния (SiH^+) благоприятно сказывается на его свойствах.

Пленки, выращиваемые при температуре менее 200 °C, содержат включения дигидрида и, возможно, тригидрида кремния и не обладают требуемыми электронными свойствами, тогда как в пленках, получаемых на подложках, нагретых до температуры выше 200 °C, и по своим свойствам пригодных для изготовления солнечных элементов, присутствует лишь моногидрид кремния [56, 75, 76]. При температуре подложки, близкой к комнатной, в пленках, по-видимому, образуются включения полисиланов. Бауэр и Билгер [23] измерили параметры плазмы методами эмиссионной спектроскопии и масс-спектроскопии, а также с помощью электрического зонда и установили, что оптимальная концентрация частиц различного вида зависит от нескольких параметров процесса осаждения. Авторы разработали методы контролируемого изменения параметров плазмы, существенно влияющих на свойства a-Si:H, что позволило получать пленки с воспроизводимыми характе-

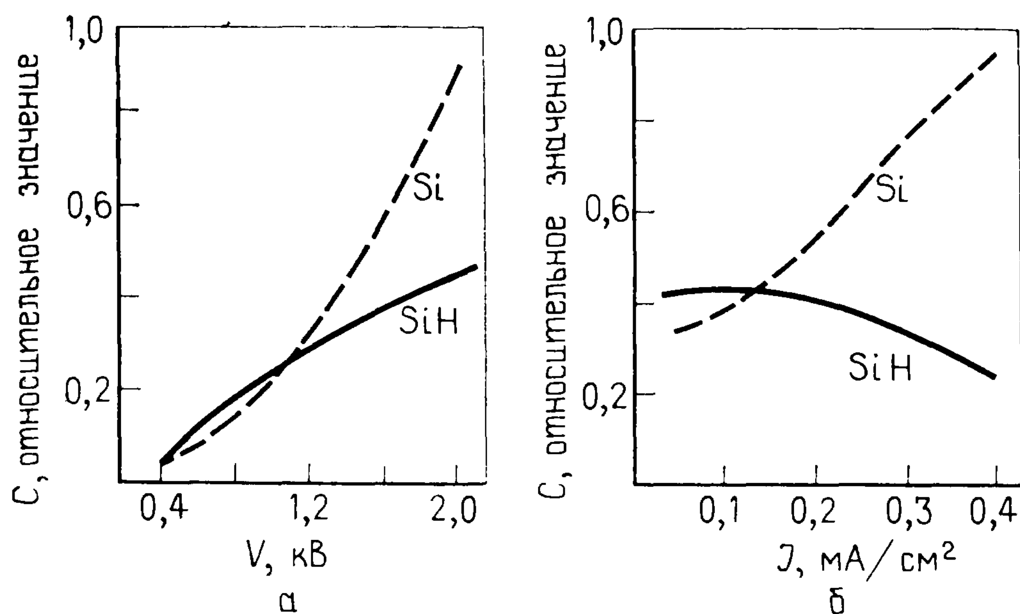


Рис. 6.2. Зависимости концентрации C кремния Si и моногидрида кремния SiH от напряжения V на электродах в системе для высокочастотного ионного распыления (*а*) и от плотности тока J тлеющего разряда в системе для плазменного осаждения (*б*) [23]. *а*) состав газа — Ar + H_2 (10 %), давление — 1 Па; *б*) состав газа — Ar + SiH_4 (1 %), давление — 3,6 Па.

ристиками, и изучили параметры плазмы в различных газовых разрядах, применяемых для нанесения пленок a-Si : H. Эти данные суммированы в табл. 6.1, а на рис. 6.2 представлены зависимости относительной концентрации Si и SiH, присутствующих в системах для высокочастотного ионного распыления и плазменного осаждения, соответственно от напряжения на электродах и плотности тока разряда. Недавно с помощью высокочастотного магнетронного распыления (в системе с плоским катодом) [132] на подложках, имеющих комнатную темпе-

Таблица 6.1. Параметры плазмы

Метод осаждения или вид разряда	Концентрация электрически нейтральных частиц, $см^{-3}$	Состав нейтрального газа	Температура газа, К
Высокочастотное ионное распыление	$10^{13} \dots 10^{15}$	H_2 (+ инертный газ)	300 (тепловое равновесие отсутствует)
Тлеющий разряд постоянного тока	$10^{14} \dots 10^{19}$	$SiH_4 + H_2$ (+ инертный газ)	$\leqslant$3000 (тепловое равновесие отсутствует)
Коронный разряд	$10^{18} \dots 10^{19}$	$SiH_4 + H_2$ (+ инертный газ)	300 (тепловое равновесие отсутствует)
Дуговой разряд	$10^{16} \dots 10^{18}$	H_2 (+ инертный газ)	3000 ... 6000 (локальное тепловое равновесие)

ратуру, были выращены пленки a-Si : H, сравнимые по свойствам с пленками, осаждаемыми в тлеющем разряде или получаемыми методом высокочастотного ионного распыления на нагретых подложках.

6.3.5 Влияние подложки

Подложки из таких материалов, как Cr, Ti, V, Nb, Ta и Mo, не оказывают существенного влияния на свойства пленок гидрогенизированного аморфного кремния, поскольку при температурах до 400 °C коэффициент диффузии этих металлов в a-Si : H, как показали исследования методом оже-спектроскопии, очень мал (коэффициент диффузии молибдена при температуре 450 °C не превышает 10^{-18} см^2/с). Подложки из железа и алюминия можно применять при температурах ниже 300 °C; при температуре около 400 °C коэффициент диффузии Fe и Al составляет $2 \cdot 10^{-15} \ldots 3 \cdot 10^{-15}$ см^2/с. При использовании алюминиевых подложек наличие оксидного слоя приводит к неконтролируемому изменению контактного сопротивления и способствует формированию силицида. Некоторые металлы образуют силициды даже при низких температурах. В случае применения подложек из золота и меди происходит взаимная диффузия металла и вещества пленки. Подложки из серебра нельзя использовать из-за слабой адгезии пленок a-Si : H. Стекла, содержащие щелочные металлы, могут служить источниками легирующей примеси (в a-Si : H атомы этих металлов

в различных газовых разрядах [23]

Энергия электронов, эВ	Степень ионизации	Материал катода	Процесс, протекающий на катоде
10	$<10^{-4}$	Si	Распыление ионами высоких энергий
2 . . . 5	$<10^{-4}$	Si	Ионное распыление (скорость распыления зависит от плотности тока)
6 . . . 8	$<10^{-7}$	Катод не применяется вследствие эрозии	—
	$\leqslant 10^{-3}$	Si	Термическое испарение

образуют донорные уровни). При осаждении пленок на подложки из плавленого кварца возможность их загрязнения таким способом исключена. Во всех случаях, и особенно при употреблении металлических подложек, непосредственно перед нанесением a-Si:H желательно провести их очистку с помощью химического или ионного травления.

6.4 Свойства пленок гидрогенизированного аморфного кремния

Свойства пленок a-Si:H в значительной мере зависят от метода осаждения и условий роста. В данном разделе речь пойдет о структурных, электронных и оптических свойствах, а также о составе пленок a-Si:H, получаемых различными методами.

6.4.1 Структурные свойства

Предложенная Полком и др. [77] идеализированная модель структуры чистого аморфного кремния представляет собой случайную сетку атомов. Для аморфного кремния (как и для кристаллического) характерно тетраэдрическое расположение атомов, однако размеры областей с упорядоченной структурой сравнимы с межатомными расстояниями. Исследуя аморфный кремний методом электронографии, Барна и др. [78] установили, что при насыщении его водородом радиальная функция распределения атомов не претерпевает значительных изменений. Лишь в случае рассмотрения пленок a-Si:H, осаждаемых в тлеющем разряде, появляется дополнительный пик функции распределения, расположенный на расстоянии $r=0{,}5$ нм от атома, принятого за начало отсчета. Наличие этого пика, соответствующего значению угла между связями, равному 45°, позволило сделать вывод о том, что пленки a-Si:H, выращиваемые в тлеющем разряде, обладают более совершенным ближним порядком структуры, чем пленки аморфного кремния, создаваемые методом вакуумного испарения. Аналогичные результаты получены Моссери и др. [13]. Изучая пленки a-Si:H, нанесенные в тлеющем разряде, авторы наблюдали пик радиальной функции распределения при $r=0{,}49$ нм (соответствующий значениям углов между связями 35...45°), появление которого можно объяснить образованием вблизи связей Si—H колец, содержащих не менее семи атомов кремния. Согласно данным этих авторов, в пленках a-Si:H при концентрации водорода 33 % координационное число составляет 3,5, тогда как в чистом аморфном кремнии оно равно четырем.

Найтс и др. [79—87], исследуя влияние условий осаждения a-Si:H, в тлеющем разряде на структуру и состав вещества,

установили, что пленки аморфного кремния, приближающегося по своим свойствам к собственному полупроводнику, образованы столбиками диаметром около 10 нм, в которых могут содержаться точечные дефекты в виде молекул моногидрида кремния, замещающих атомы Si. Столбики формируются на границе раздела пленки с подложкой, и их направление роста совпадает с направлением движения частиц пара к подложке. Между единичными столбиками образуются области с пониженной плотностью вещества, в состав которого, по-видимому, входят цепочки полисилана $(SiH_2)_n$ и моногидрид кремния, насыщающий свободные связи. В высококачественных пленках a-Si : H, применяемых для изготовления приборов, размеры областей с пониженной плотностью вещества малы, а водород присутствует в основном в виде моногидрида кремния. Такие пленки слабо окисляются после осаждения, количество их структурных элементов размером ~100 нм незначительно, и в то же время в пленках можно обнаружить столбики диаметром ~10 нм. Влияние микроструктуры на физические свойства пленок оказывается очень существенным. Особенности же микроструктуры определяются параметрами процесса осаждения. Значения плотности вещества в пленках a-Si : H, представленные в табл. 6.2, показывают, насколько значительны вариации свойств гидрогенизированного аморфного кремния при изменении условий осаждения.

Результаты анализа спектров комбинационного рассеяния света [88] свидетельствуют о том, что легированные пленки a-Si : F : H имеют структуру, близкую к поликристаллической. Тем не менее их можно успешно использовать в качестве контактных слоев солнечных элементов.

При осаждении чистого аморфного кремния с помощью ионного распыления [22, 63, 75], так же как и при получении a-Si : H в тлеющем разряде, образуются рыхлые пленки, в которых содержатся полости. Недавно установлено [89—91], что

Таблица 6.2. Изменение плотности гидрогенизированного аморфного кремния и концентрации содержащегося в нем водорода в зависимости от давления силана и температуры подложки в процессе осаждения [38]

Номер образца	Температура подложки, °C	Давление силана, Па	Отношение плотностей a-Si:H и кристаллического кремния	Содержание водорода, %
1	25	133	0,63	35
2	25	13,3	0,73	25
3	250	13,3	0,98	18
4	250	133	0,86	14

аналогичной структурой обладают пленки a-Si:H, создаваемые методом ионного распыления. Наличие полостей, вероятно, связано с повреждением структуры, происходящим при соударениях атомов осаждаемого вещества с растущей пленкой [24]. Пленки a-Si:H, выращиваемые методом ионного распыления, имеют такую же микроструктуру, как и пленки, получаемые в тлеющем разряде, и состоят из столбиков, вытянутых вдоль направления движения частиц пара к подложке. В результате анизотропного травления a-Si:H (осуществляемого таким же способом, как и при обработке чистого аморфного кремния [24]) на поверхности пленки образуется множество выступов столбчатой формы, удаленных друг от друга на расстояние порядка 0,1...0,3 мкм. Вследствие этого коэффициент отражения света уменьшается с 40 % (значение, характерное для пленки с плоской поверхностью, не подвергавшейся травлению) примерно до 3 %.

Легированные бором пленки аморфного кремния, создаваемые методом вакуумного испарения, непосредственно после осаждения содержат большое количество микрополостей и микрокристаллитов.

6.4.2 Состав пленок

Концентрация водорода в пленках a-Si:H, получаемых в тлеющем разряде, в значительной степени зависит от условий осаждения и, согласно данным нескольких исследователей, составляет 5...50 %. При повышении температуры подложки концентрация водорода, как правило, уменьшается [56, 75, 92]. В случае нанесения пленок в безэлектродном высокочастотном разряде содержание водорода возрастает при увеличении мощности разряда и понижается при повышении давления SiH_4. В пленках a-Si:F:H, осаждаемых в тлеющем разряде, концентрация фтора уменьшается при увеличении отношения концентраций SiF_4 и H_2 в газовой смеси [6], однако количество водорода в a-Si:H зависит от ряда других параметров процесса нанесения. Для изготовления солнечных элементов применяют пленки a-Si:H с концентрацией водорода 10...15 % [92]. На первый взгляд представляется, что для получения гидрогенизированного аморфного кремния с хорошими электронными свойствами нет необходимости налагать какие-либо ограничения на величину концентрации водорода. Однако, как отмечалось ранее, пленки, содержащие водород в виде моногидрида кремния, оказываются наиболее высококачественными, и на их основе могут быть изготовлены приборы с лучшими характеристиками.

При внедрении водорода в аморфный кремний образуются компенсированные микрополости, такие, как моновакансии, со-

стоящие из четырех атомов водорода, или дивакансии, содержащие шесть атомов водорода. Они не служат источниками локализованных состояний в запрещенной зоне [93], а их размеры и концентрация существенно зависят от условий осаждения пленок. Измерения плотности a-Si:H [94] показывают, что средний размер микрополостей немного больше размера дивакансии и что концентрация водорода определяется в основном количеством этих компенсированных микрополостей.

Мессье и Цонг [24] изготовили пленки a-Si:H, содержавшие преимущественно моногидрид кремния и незначительно окислявшиеся после осаждения. В нескольких пленках a-Si:H, полученных методом ионного распыления в атмосфере, состоявшей из смеси аргона с водородом, авторы измерили концентрацию H, Ar и O. Концентрация водорода изменяется в пределах 2...25 %, причем пленки наиболее высокого качества, наносившиеся при давлении газа ~0,7 Па, содержат 17 % водорода. При повышении давления распыляющего газа концентрация аргона уменьшается, в то время как концентрация кислорода возрастает. Это означает, что пленки, осажденные при высоком давлении газа, должны окисляться более интенсивно. Если давление распыляющего газа невелико, то наличие аргона (его положительное влияние усиливается именно при пониженном давлении газа [24]) способствует образованию пленок a-Si:H, которые содержат в большом количестве моногидрид кремния и аргон и не имеют микрополостей, существенно влияющих на свойства a-Si:H.

6.4.3 Оптические свойства

Оптический коэффициент поглощения α пленок a-Si:H превосходит коэффициент поглощения кристаллического кремния более чем на порядок величины почти во всей видимой области солнечного спектра [56]. На рис. 6.3, *а* представлены зависимости коэффициента поглощения пленок a-Si:H, осаждаемых в тлеющем разряде, от температуры подложки. Рис. 6.3, *б* иллюстрирует влияние температуры подложки на оптическую ширину запрещенной зоны E_{opt} (определяемую с помощью кривых зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$) пленок a-Si: H, получаемых в тлеющем разряде постоянного тока и в высокочастотном разряде [37]. Увеличение E_{opt} при понижении температуры подложки объясняется возрастанием концентрации водорода в пленках [56]. Исследования методом фотоэлектронной эмиссии [76] показали, что при введении водорода в аморфный кремний энергия, соответствующая краю валентной зоны, уменьшается, вследствие чего возрастает оптическая ширина запрещенной зоны. Коэффициент поглощения света зависит также и от ряда других параметров процесса осаждения

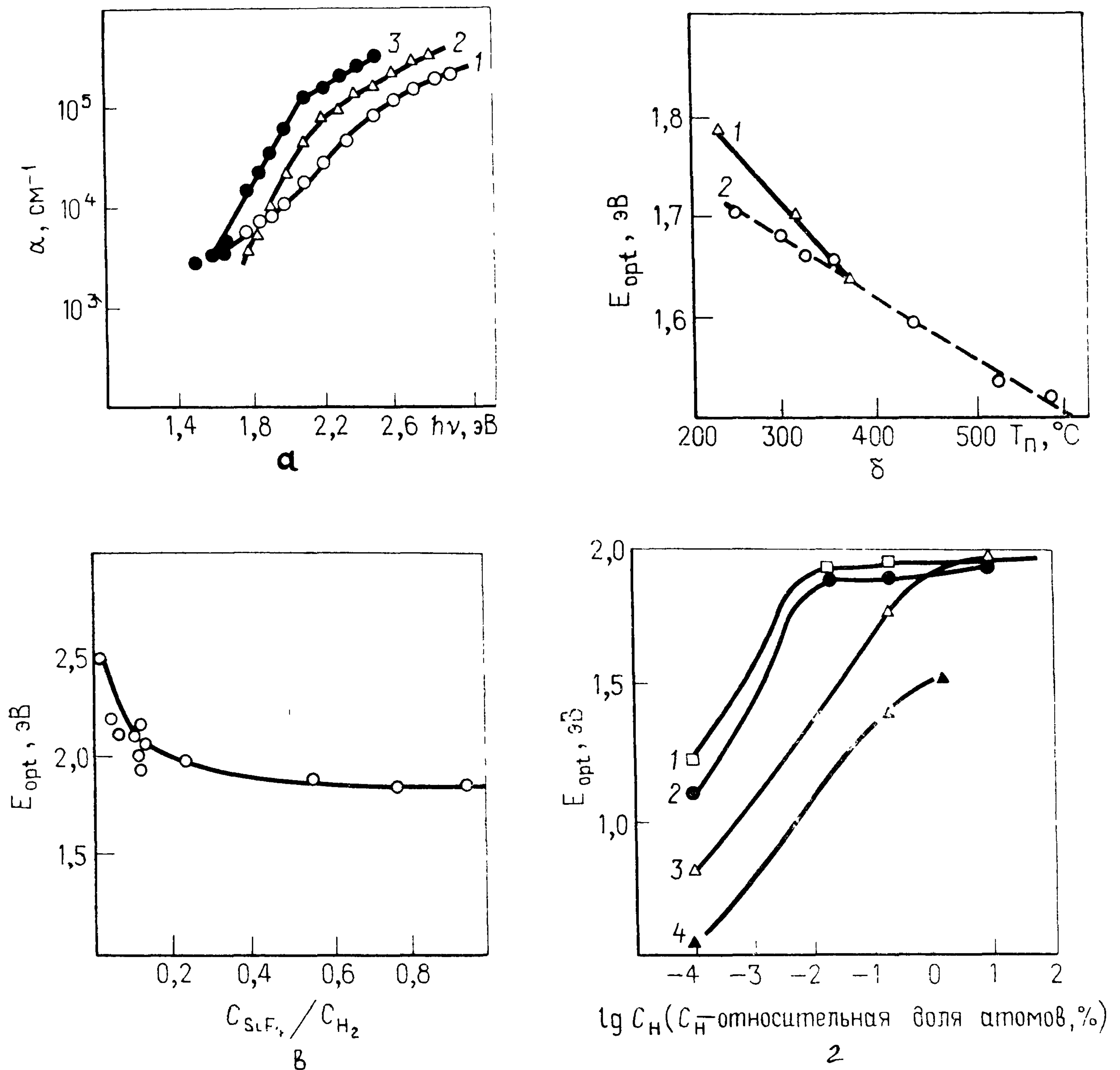


Рис. 6.3. *а*) Зависимости оптического коэффициента поглощения α пленок a-Si : H, осаждаемых в тлеющем разряде при различных температурах подложки $T_п$, от энергии фотонов $h\nu$ [37]. *1* — $T_п = 210$ °C; *2* — $T_п = 325$ °C; *3* — $T_п = 415$ °C; *б*) Зависимости оптической ширины запрещенной зоны E_{opt} пленок a-Si : H, осаждаемых в тлеющем разряде постоянного тока (*1*) и в высокочастотном разряде (*2*), от температуры подложки $T_п$ [37]; *в*) Зависимость E_{opt} пленок a-Si : F : H, осаждаемых в тлеющем разряде, от отношения концентраций газов SiF_4 и H_2 C_{SiF_4}/C_{H_2} в разрядной камере [6]; *г*) Зависимости E_{opt} пленок a-Si : H, получаемых методом высокочастотного ионного распыления при различных давлениях p распыляющего газа, от концентрации атомов водорода C_H в плазме [24]. *1* — $p = 10$ Па; *2* — $p = 5{,}3$ Па; *3* — $p = 2{,}7$ Па; *4* — $p = 0{,}7$ Па.

(таких, как мощность разряда и давление газа), которые влияют на концентрацию водорода в пленках.

Поглощение света в a-Si : H при энергиях фотонов, меньших оптической ширины запрещенной зоны, не связано непосредственно с наличием водорода, а, по-видимому, обусловлено влиянием дефектов, образующих энергетические состояния в запрещенной зоне. Данный эффект незначителен в том слу-

чае, когда температура подложки при нанесении пленки составляет ~300 °С [37] (результаты измерений параметров фотолюминесценции и исследований пленок методом электронного парамагнитного резонанса подтверждают, что при этой температуре концентрация дефектов минимальна).

Показатель преломления *n* пленок a-Si:H приблизительно равен показателю преломления кристаллического кремния. При повышении температуры подложки от 195 до 420 °С (концентрация водорода при этом снижается с 40 до 10 %) значение *n* увеличивается примерно на 5 %, что согласуется с наблюдаемым уменьшением ширины запрещенной зоны [56]. Бродски и Лиари [11] исследовали влияние температуры на показатель преломления осаждаемых в тлеющем разряде пленок собственного и легированного a-Si:H и установили, что при введении легирующей примеси характер температурной зависимости *n* изменяется незначительно, причем для аморфного и кристаллического кремния эти зависимости совпадают.

Оптическая ширина запрещенной зоны пленок a-Si:F:H, получаемых в тлеющем разряде, уменьшается при увеличении отношения концентраций SiF_4 и H_2 в исходном газе (см. рис. 6.3, *в*). При понижении отношения концентраций SiF_4 и H_2 количество содержащихся в пленках атомов F и H возрастает. Фтор и водород образуют с кремнием связи Si—F и Si—H, которые оказываются более прочными, чем связь Si—Si [6]. Вследствие этого оптическая ширина запрещенной зоны увеличивается.

Пленки a-Si:H, создаваемые методом высокочастотного ионного распыления, обладают аналогичными оптическими свойствами. При возрастании концентрации водорода и увеличении общего давления распыляющего газа край поглощения смещается в область более высоких энергий (см. рис. 6.3, *г*).

6.4.4 Электрические свойства

Существует прямая взаимосвязь между электронными свойствами пленок a-Si:H и фотоэлектрическими характеристиками изготовляемых на их основе приборов. Подробное исследование пленок гидрогенизированного аморфного кремния (как собственного, так и легированного) выполнено в нескольких работах [4, 20, 69, 96, 97]. Установлено, что в пленках a-Si:H происходят значительные обратимые структурные изменения под действием тепла и света [98, 99]. Мы ограничимся рассмотрением электронных свойств таких пленок, которые хорошо отжигаются, не меняют свойств при воздействии света и поэтому обладают воспроизводимыми характеристиками [56, 100].

6.4.4.1 Удельная проводимость

Темновое удельное сопротивление отожженных нелегированных пленок a-Si:H, получаемых в тлеющем разряде, может изменяться от 10^{11} Ом·см при температуре подложки $T_п \sim \sim 100$ °C до значений менее 10^6 Ом·см ($T_п \sim 550$ °C) [1, 101]. Пленки, выращиваемые на сильно нагретых подложках, имеют достаточно высокую проводимость *n*-типа. Удельное сопротивление и фотопроводимость зависят также и от других параметров процесса осаждения, поскольку условия выращивания пленок влияют на плотность состояний в запрещенной зоне.

Температурная зависимость темновой удельной проводимости нелегированных пленок a-Si:H может быть представлена в виде $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$. Найденные с ее помощью значения энергии активации E_A составляют 0,2...0,8 эВ [1, 101]. Анализ удельного сопротивления и фотопроводимости нелегированных пленок a-Si:H может быть выполнен исходя из температурной зависимости проводимости, обусловленной свободными носителями заряда. Согласно данным некоторых авторов [37], во всем интервале температур 180...330 К темновая удельная проводимость характеризуется единственным значением энергии активации, равным 0,68 эВ. Однако другие авторы [101] наблюдали изменение механизма проводимости при температуре около 250 К и высказали предположение, что ниже этой температуры реализуется прыжковый механизм переноса носителей заряда по состояниям, локализованным в запрещенной зоне. Получение противоречивых результатов можно объяснить различными свойствами пленок, осаждавшихся в неодинаковых условиях.

Для удельной проводимости как легированных, так и нелегированных пленок a-Si:H справедливо правило Мейера — Нелделя [102], согласно которому предэкспоненциальный множитель σ_0 в приведенном выше уравнении для σ равен $\sigma_{00} \exp(E_A/kT_0)$, где σ_{00} и kT_0 — постоянные величины [37].

При средней напряженности электрического поля более 10^4 В/см проводимость в пленках a-Si:H носит неомический характер. Результаты исследования зависимостей проводимости в сильном поле от температуры и толщины пленки показывают, что протекание тока, по-видимому, обусловлено эффектом Пула — Френкеля [37, 103]. Следует подчеркнуть, что процесс ионизации ловушечных уровней под действием поля может способствовать повышению эффективности собирания носителей, генерируемых светом в области пространственного заряда солнечных элементов на основе a-Si:H.

Благодаря легированию пленки a-Si:H приобретают проводимость либо *n*-, либо *p*-типа, а их удельное сопротивление снижается до 10^2 Ом·см. Кривые зависимости удельной прово-

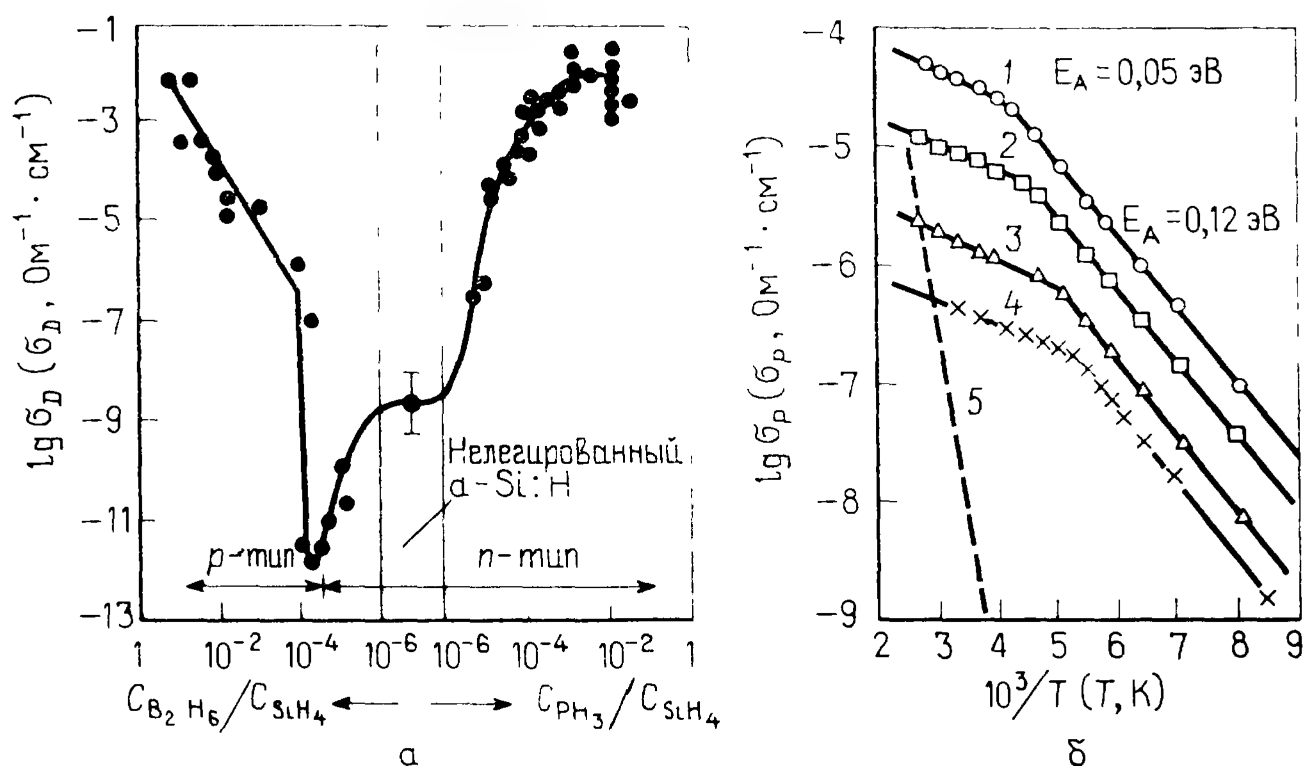


Рис. 6.4. *а*) Зависимость темновой удельной проводимости σ_D (при комнатной температуре) легированных пленок a-Si : H, осаждаемых в тлеющем разряде, от отношения концентраций газов B_2H_6 и SiH_4, а также PH_3 и SiH_4 [43]; в нелегированном a-Si : H проводимость зависит от параметров энергетических уровней в запрещенной зоне, связанных с дефектами структуры; *б*) Температурные зависимости удельной фотопроводимости σ_p нелегированных пленок a-Si : H при различных плотностях потока фотонов: *1* — $2\cdot10^{15}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$; *2*—$2\cdot10^{14}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$; *3*—$2\cdot10^{13}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$; *4*—$2\cdot10^{12}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$ [37]; длина волны света — 0,61 мкм; около кривых указаны значения энергии активации E_A, соответствующие различным механизмам рекомбинации; кривая *5* — температурная зависимость темновой удельной проводимости отожженных образцов.

димости (при комнатной температуре) пленок a-Si : H *n*- и *p*-типа, осаждаемых в тлеющем разряде, от состава газа показаны на рис. 6.4, *а*.

Условия осаждения нелегированных пленок a-Si : H оказывают существенное влияние не только на темновое удельное сопротивление, но и на фотопроводимость. Согласно результатам анализа фотопроводимости, существуют различные механизмы рекомбинации носителей заряда, что является следствием многообразия распределений глубоких уровней в a-Si : H. Зависимость удельной фотопроводимости σ_p от интенсивности излучения *H* имеет вид $\sigma_p \propto H^{\gamma}$, где γ — постоянная величина. В диапазоне интенсивностей излучения, отличающихся на четыре порядка величины, значения γ составляют 0,7 ... 0,75, что исключает возможность реализации монополярного ($\gamma=1$) и биполярного ($\gamma=0,5$) механизмов рекомбинации и свидетельствует о наличии распределения рекомбинационных центров, близкого к экспоненциальному.

На рис. 6.4, *б* представлены кривые температурной зависимости удельной фотопроводимости нелегированных пленок a-Si : H при различных плотностях светового потока, показывающие, что даже при низких температурах (~120 К) прово-

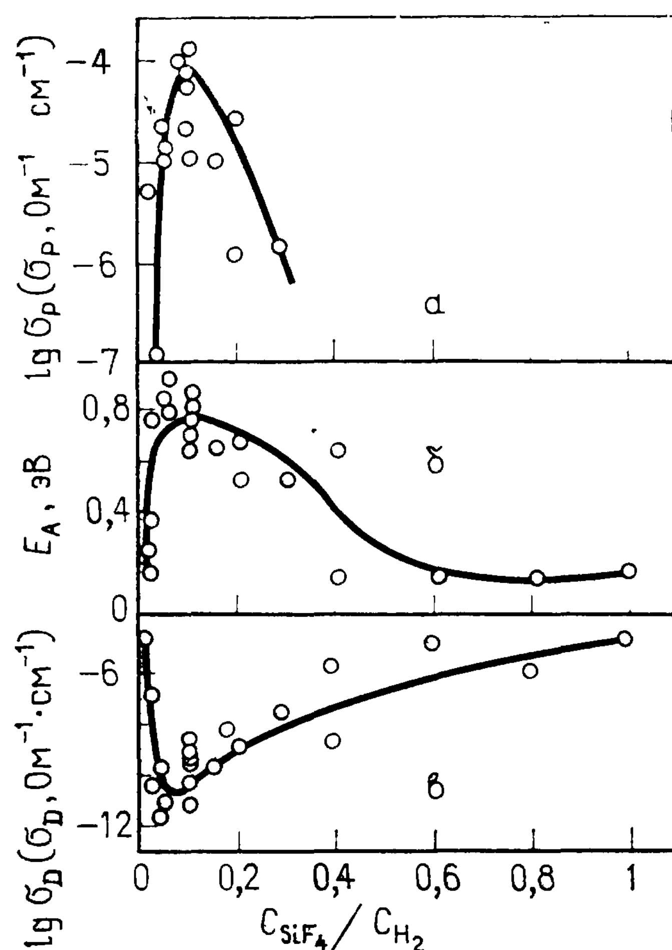


Рис. 6.5. Зависимости удельной фотопроводимости σ_p в условиях AM1 (*а*), энергии активации E_A (*б*) и темновой удельной проводимости σ_D (*в*) пленок a-Si : F : H, осаждаемых в тлеющем разряде, от отношения концентраций SiF_4 и H_2 [6].

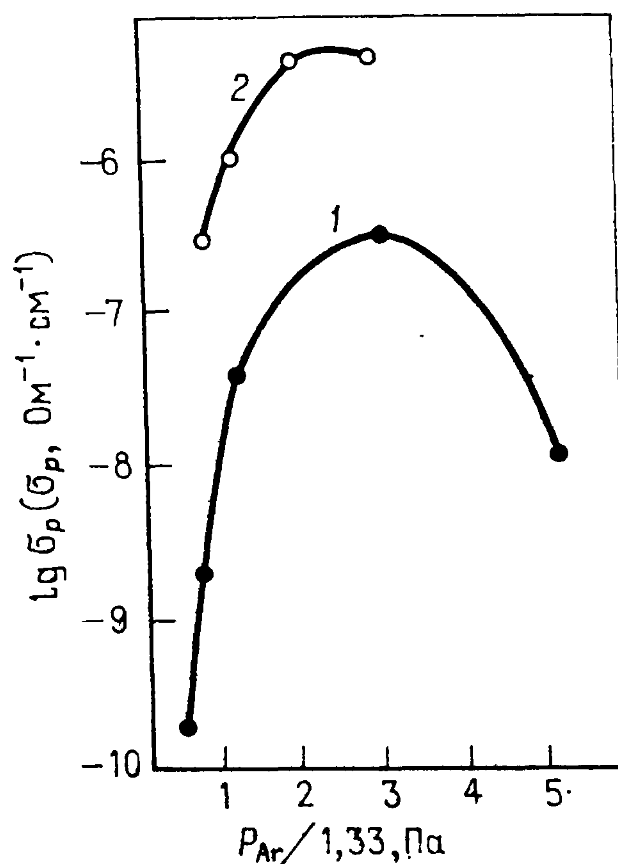


Рис. 6.6. Зависимости удельной фотопроводимости σ_p (при комнатной температуре) пленок a-Si : H, получаемых методом ионного распыления, от парциального давления аргона p_{Ar} при парциальном давлении водорода, равном 0,03 Па (*1*) и 0,08 Па (*2*) [22]; энергия фотонов — 1,96 эВ; плотность потока фотонов — 10^{15} $см^{-2} \cdot с^{-1}$.

димость обусловлена наличием свободных носителей заряда. Кривые имеют две температурные области, которым соответствуют различные значения энергии активации: $E_A = 0{,}05$ эВ ($\gamma = 0{,}7$) и $E_A = 0{,}12$ эВ ($\gamma = 0{,}5$). Значение температуры, разделяющей эти области, определяется интенсивностью излучения. Такой характер температурной зависимости фотопроводимости согласуется с предположением о существовании различных механизмов рекомбинации. Однако приведенные данные противоречат результатам Спира и др. [96], наблюдавших изменение энергии активации в пленках a-Si : H, осажденных в высокочастотном тлеющем разряде, при температурах ниже 250 °C. Авторы полагают, что это изменение вызвано переходом от проводимости, обусловленной переносом свободных носителей заряда, к прыжковой проводимости по локализованным состояниям. Отсутствие прыжковой проводимости даже при относительно низкой температуре имеет важное значение с точки зрения возможности создания эффективных солнечных элементов.

В пленках a-Si : F : H, изготовленных Маданом и др. [6] посредством осаждения в тлеющем разряде при отношении концентраций SiF_4 и H_2, равном десяти, плотность локализованных состояний составляет менее 10^{17} $см^{-3} \cdot эВ^{-1}$. Эти пленки обла-

дают высокой фотопроводимостью и большой механической прочностью; кроме того, их структура не изменяется под действием света. Благодаря низкой плотности локализованных состояний возможно легирование аморфного материала как донорными, так и акцепторными примесями. При этом для получения очень высокой удельной проводимости (~ 5 Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$) и низкой энергии активации ($E_A \sim \sim 0{,}05$ эВ) достаточно введения небольшого количества вещества. Значения удельной фотопроводимости, энергии активации и темновой удельной проводимости существенно зависят от отношения концентраций SiF_4 и H_2 (см. рис. 6.5).

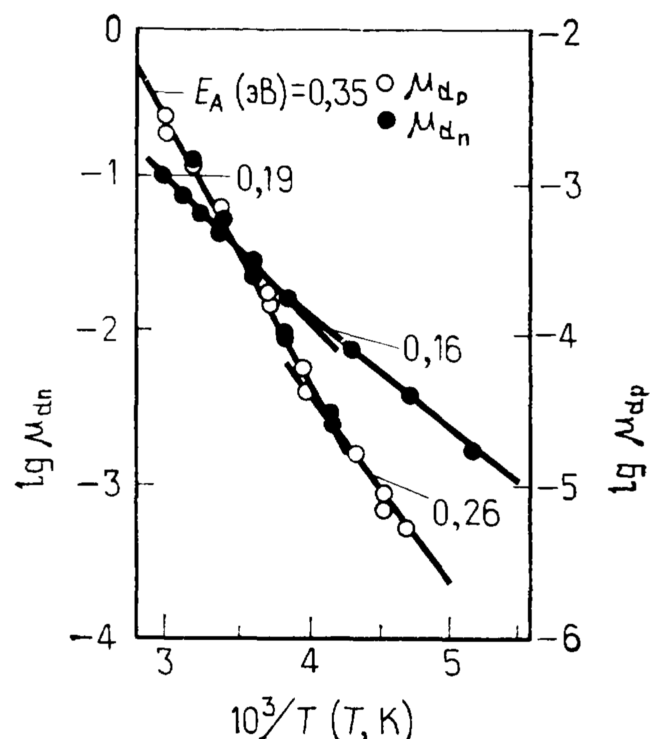


Рис. 6.7. Температурные зависимости дрейфовой подвижности основных носителей заряда — электронов (μ_{dn}) и дырок (μ_{dp}) — в пленках a-Si : H [34]. Подвижность измеряется в см^2/(В·с).

Кривые зависимости удельной фотопроводимости пленок a-Si : H, создаваемых методом ионного распыления, от парциального давления аргона p_{Ar} показаны на рис. 6.6 [22]. При повышении p_{Ar} удельная фотопроводимость возрастает на несколько порядков величины. Увеличение парциального давления аргона от 0,7 до 1 Па не вызывает изменения темновой удельной проводимости σ_D, однако при дальнейшем повышении p_{Ar} ее значение возрастает, а энергия активации (определяемая из температурной зависимости σ_D) уменьшается. Парциальное давление водорода влияет на удельную фотопроводимость таким же образом, как и p_{Ar}. Изменения фотопроводимости и темновой удельной проводимости при вариациях парциальных давлений аргона и водорода являются следствием зависимости структурных свойств пленок a-Si : H и плотности состояний в запрещенной зоне от условий осаждения.

6.4.4.2 Подвижность и время жизни носителей заряда

В пленках a-Si : H, осаждаемых в тлеющем разряде постоянного тока и в высокочастотном разряде, дрейфовая подвижность электронов μ_{dn} и дырок μ_{dp} при температурах 20...400 К обусловлена прыжковой проводимостью. Измерения подвижности основных носителей заряда показывают, что при комнатной температуре $\mu_{dn}=2\cdot10^{-2}...5\cdot10^{-2}$ см^2/(В·с) и $\mu_{dp}=5\cdot10^{-4}...$ $...6\cdot10^{-4}$ см^2/(В·с), а соответствующие значения энергии активации равны 0,19 и 0,35 эВ [34] (см. рис. 6.7). Согласно расчетам, подвижность свободных носителей составляет приблизительно 1 см^2/(В·с) [101, 104].

Время жизни электронов в нелегированных пленках a-Si : H, найденное по результатам измерений фотопроводимости [56], изменяется в пределах $10^{-3} \dots 10^{-7}$ с. Наличие зависимости времени жизни носителей заряда от интенсивности излучения обусловлено смещением квазиуровня Ферми для электронов и изменением механизма рекомбинации носителей при вариациях освещенности [56]. Измерений времени жизни неосновных носителей заряда в пленках a-Si : H до настоящего времени не проводилось, однако, исходя из характеристик солнечных элементов, на основе a-Si : H можно оценить диффузионную длину дырок (она составляет $\sim 0{,}2$ мкм [31]), а затем, используя значение подвижности свободных носителей заряда (~ 1 см^2/ /(В·с), определить время жизни дырок ($\sim 2 \cdot 10^{-8}$ с).

6.4.4.3 Плотность состояний в запрещенной зоне

Характеристики элементов в значительной степени зависят от энергии, плотности и типа состояний в запрещенной зоне a-Si : H. Плотность и тип состояний определяются главным образом условиями осаждения пленок. Согласно результатам измерений параметров большого количества пленок a-Si : H, полученных в тлеющем разряде, концентрация глубоких центров (ловушек) составляет $10^{15} \dots 10^{16}$ см$^{-3}$ [105, 106]. Плотность состояний в запрещенной зоне уменьшается при повышении температуры подложки [105, 106] и достигает минимального значения при $T_п \approx 330$ °C [37, 58]. Дальнейшее увеличение температуры подложки приводит к возрастанию концентрации дефектов вследствие экзодиффузии водорода [58, 107]. При воздействии света глубокие центры заполняются носителями заряда, и в условиях «светового насыщения» [37] для пленок a-Si : H характерна высокая плотность состояний в середине запрещенной зоны.

Установлено, что в пленках a-Si : F : H, осаждаемых в тлеющем разряде и получаемых с помощью высокочастотного ионного распыления, плотность состояний в запрещенной зоне равна $\sim 10^{17}$ см$^{-3}$·эВ$^{-1}$.

6.4.4.4 Разложение a-Si : H

Термообработка при температурах, более высоких по сравнению с температурой осаждения (превышающих 350 °C), вызывает разложение a-Si : H, сопровождающееся выделением водорода [9, 10, 12, 108]. При уменьшении концентрации водорода количество ненасыщенных связей в a-Si : H увеличивается [109]. Выделение водорода происходит вследствие разрушения химических связей между пáрами атомов H, которые при низких температурах находятся на небольших расстояниях друг от

друга [10]. Особенности кинетики процесса разложения a-Si : H определяются относительной концентрацией и характером распределения в пленках включений SiH и SiH_2. Вследствие экзодиффузии водорода срок службы солнечных элементов на основе a-Si : H может сократиться. Однако результаты исследования процесса диффузии дейтерия, введенного в пленки аморфного кремния, при напряженности электрического поля $\sim 3 \cdot 10^4$ В/см, интенсивности излучения ~ 100 мВт/см^2 и температуре ~ 300 °C свидетельствуют о том, что характеристики солнечных элементов на основе a-Si : H будут деградировать незначительно, поскольку при температуре 100 °C для полного выделения водорода потребуется 10^4 лет.

В табл. 6.3 суммированы основные свойства легированных и нелегированных пленок a-Si : H и a-Si : F : H, получаемых различными методами.

6.5 Солнечные элементы на основе гидрогенизированного аморфного кремния

Для изготовления солнечных элементов применяют пленки a-Si : H, осаждаемые как в тлеющем разряде, так и с помощью высокочастотного ионного распыления. В настоящее время лучшие характеристики имеют элементы на основе пленок a-Si : H и a-Si : F : H, получаемых в тлеющем разряде [14, 37—39]. Их КПД составляет 4 ... 10 %, тогда как при использовании пленок a-Si : H, создаваемых методом ионного распыления, КПД солнечных элементов не превышает 2 %. В предыдущих разделах отмечалось, что пленки, осаждаемые посредством ионного распыления, не обладают такими структурными и электронными свойствами, которые необходимы для изготовления высокоэффективных приборов. Однако проведенные недавно исследования гидрогенизированного аморфного кремния, получаемого методом ионного распыления при высоком парциальном давлении аргона [22, 24], показали, что при определенных условиях осаждения образуются пленки, по своим структурным и электронным свойствам не уступающие выращиваемым в тлеющем разряде. Данные о характеристиках солнечных элементов на основе этих пленок еще не опубликованы.

Ретроспективный обзор результатов разработок солнечных элементов на основе a-Si : H выполнен несколькими авторами [37, 39, 42]. Мы же ограничимся рассмотрением характеристик современных солнечных элементов и исходя из существующих представлений о происходящих в них процессах проанализируем механизмы потерь энергии. Основная часть приведенных данных относится к элементам на основе пленок a-Si : H и a-Si : F : H, осаждаемых в тлеющем разряде.

Таблица 6.3. Свойства пленок a-Si : H и a-Si : F : H, получаемых различными методами

ИР — ионное распыление, ОТР — осаждение в тлеющем разряде, ЭЛИ — электронно-лучевое испарение. N_g — плотность состояний в запрещенной зоне, σ_D — темновая удельная проводимость при температуре T=300 К, σ_p — удельная фотопроводимость при T=300 К, E_g — ширина запрещенной зоны, α — коэффициент поглощения света, μ — подвижность неосновных носителей заряда — электронов (μ_n) и дырок (μ_p), τ — время жизни неосновных носителей заряда

Материал	Метод осаждения	N_g, $см^{-3} \cdot эВ^{-1}$	σ_D, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	σ_p, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	E_g, эВ	α, $см^{-1}$		μ, $см^2/(В \cdot с)$	τ, мкс	Примечания	Литература
						в видимой области	в инфракрасной области				
a-Si : H	ЭЛИ	—	$\sim 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-7}$	—	40	300	—	—	3,5 % H	[42]
a-Si : H	ОТР	$10^{15} \ldots 10^{16}$	$\sim 10^{-10}$	$\sim 10^{-5}$	1,6 ... 1,8	$10^4 \ldots 10^5$	—	$\mu_n = (2 \ldots 5) \cdot 10^{-2}$ $\mu_p = (5 \ldots 6) \cdot 10^{-4}$	—	$T_п$ = 200 ... 400 °C	[37]
a-Si : H	ОТР	—	$10^{-8} \ldots 10^{-9}$	$10^{-6} \ldots 10^{-7}$	1,6 ... 1,9	$10^4 \ldots 10^5$	—	—	—	—	[23]
a-Si : H	ОТР	—	$2 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-7}$	—	$2 \cdot 10^4$	1400	—	0,1 ... 0,3	14 % H	[42]
a-Si : H	ОТР	—	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$	—	$10^3 \ldots 10^4$	—	—	—	25 % H	[42]
a-Si : H	ИР	—	10^{-9}	10^{-5}	1,6 ... 1,8	10^4	—	—	—	$T_п \sim 380$ °C	[23]
a-Si : F : H	ОТР	10^{17}	10^{-9}	10^{-4}	—	10^4	—	—	—	Отношение концентраций SiF_4 и H_2 равно 10	[6]

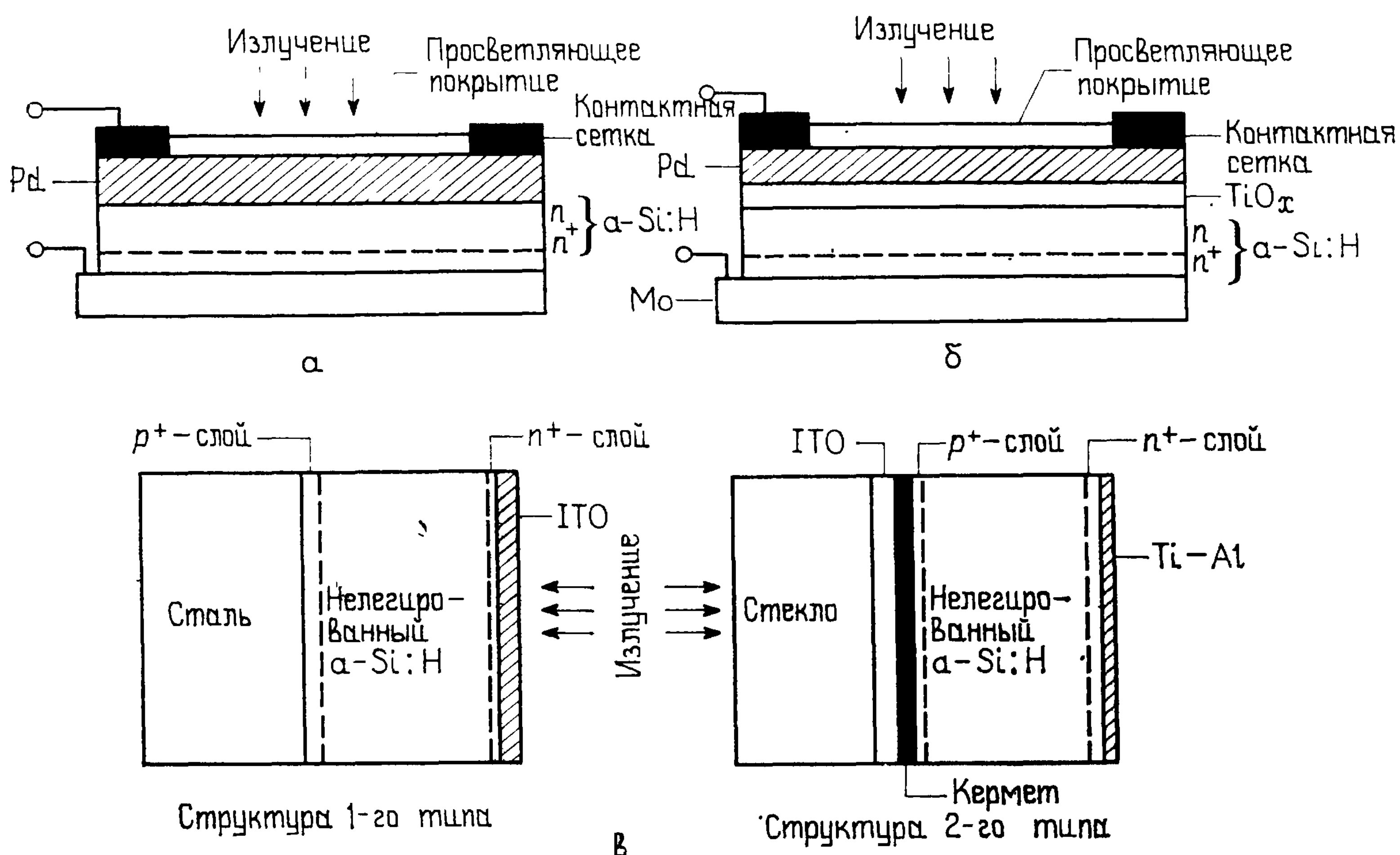


Рис. 6.8. Схемы конструкций солнечных элементов на основе a-Si : H. *а* — структура с барьером Шоттки; *б* — структура металл — диэлектрик — полупроводник; *в*—*p*—*i*—*n*-структура.

6.5.1 Конструкции элементов

В настоящее время КПД преобразования энергии более 5 % имеют аморфные солнечные элементы трех типов. Схемы их конструкций изображены на рис. 6.8.

6.5.1.1 Элементы с барьером Шоттки

Солнечные элементы с барьером Шоттки (см. рис. 6.8, *а*), процесс изготовления которых наименее сложен, обычно применяются для исследовательских целей. Основным недостатком элементов этого типа является относительно низкое напряжение холостого хода (не превышающее 0,6 В). Один из возможных способов изготовления элементов с барьером Шоттки состоит в последовательном осаждении на молибденовую подложку тонкого слоя (толщиной ~20 нм), легированного фосфором a-Si : H, слоя нелегированного a-Si : H и нанесении методом вакуумного испарения пленки палладия толщиной около 5 нм. Наличие легированного слоя a-Si : H способствует улучшению фотоэлектрических и диодных характеристик элементов [39].

6.5.1.2 Элементы со структурой металл — диэлектрик — полупроводник

При создании солнечных элементов со структурой металл — диэлектрик — полупроводник (см. рис. 6.8, *б*) на поверхность нелегированного a-Si : H наносят тонкий слой диэлектрика

(толщиной ~2...3 нм), а затем осаждают пленку металла с большой работой выхода, подобного платине. Для того чтобы в полупроводниковый слой могло поступать достаточное количество света, металлическая пленка должна иметь малую толщину (~5 нм). Просветляющее покрытие (например, слой ZrO_2 толщиной ~45 нм) позволяет снизить потери излучения на отражение [30].

6.5.1.3 Элементы с *p — i — n*-структурой

Разработаны две модификации конструкции солнечных элементов с *p—i—n*-структурой (см. рис. 6.8, *в*), обеспечивающие хорошие фотоэлектрические характеристики. В первом случае используется стальная подложка, на которой создаются легированный бором слой a-Si : H толщиной ~20 нм, слой нелегированного a-Si : H толщиной ~0,5 мкм и легированный фосфором слой a-Si : H толщиной ~8 нм [39]. Изготовление элемента завершается осаждением на поверхность внешнего слоя a-Si : H, имеющего проводимость *n*-типа, пленки ITO толщиной 70 нм, которая служит одновременно фронтальным контактом и просветляющим покрытием [39].

Солнечные элементы с *p — i — n*-структурой второго типа [109] освещаются через стеклянную подложку, на которую нанесены слои ITO и металлокерамики ($Pt — SiO_2$) толщиной ~60 нм и ~10 нм соответственно. Металлокерамический слой служит хорошим электрическим контактом к тонкой (толщиной ~8 нм) пленке a-Si : H *p*-типа проводимости. Толщина нелегированного слоя составляет 0,6...0,8 мкм. На поверхности внешнего слоя *n*-типа толщиной 20 нм создается тыльный контакт, который представляет собой пленку Ti толщиной 0,1 мкм или двухслойную систему Ti — Al.

6.5.2 Фотоэлектрические характеристики

КПД солнечных элементов с *p — i — n*-структурой площадью 1,19 $см^2$ на основе гидрогенизированного аморфного кремния, изготовленных в исследовательских лабораториях фирмы RCA [39], превышает 5 %. Наиболее высокое напряжение холостого хода (0,91 В) получено у элементов со структурой второго типа, тогда как максимальные значения КПД 6,1 % и плотности тока короткого замыкания (~12 $мА/см^2$ в условиях AM1) имеют элементы со структурой первого типа, освещаемые со стороны верхнего слоя *n*-типа проводимости. Наибольшее значение коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики солнечных элементов с *p—i—n*-структурой составляет около 0,61, а элементов с барьером Шоттки — 0,674.

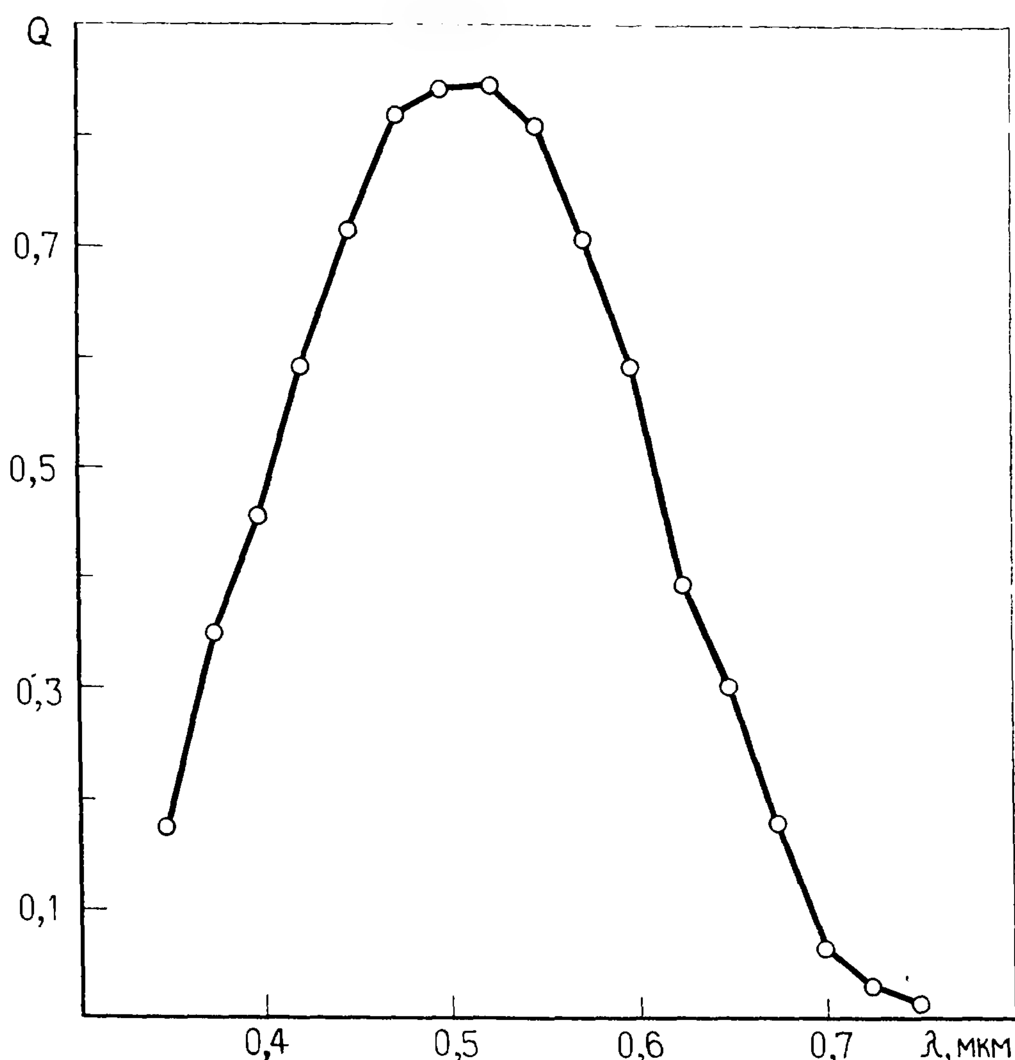


Рис. 6.9. Спектральная зависимость коэффициента собирания Q носителей заряда в солнечном элементе на основе a-Si : H с p—i—n-структурой 1-го типа [39].

На рис. 6.9 показана кривая спектральной зависимости коэффициента собирания носителей заряда в солнечных элементах с p — i — n-структурой первого типа. Наблюдаемое уменьшение коэффициента собирания в коротковолновой области вызвано главным образом потерями излучения вследствие его поглощения в верхнем легированном слое. Понижение чувствительности элементов в длинноволновой области связано с уменьшением коэффициента поглощения света в нелегированном a-Si : H [110]. Плотность тока короткого замыкания, рассчитанная с помощью данной спектральной характеристики, в условиях AM1 составляет 9,27 мА/см^2. Однако значение этой величины, измеряемое при солнечном освещении, из-за наличия рассеянного света, как правило, на 15...20 % выше расчетного.

Диодный коэффициент освещенных элементов с p — i — n-структурой равен ~1,1 [39], что свидетельствует о слабой рекомбинации носителей в области перехода. Аналогичное значение диодного коэффициента получено у солнечных элементов с барьером Шоттки [111]. Несмотря на то что световые характеристики элементов на основе a-Si : H близки к идеальным, их темновые вольт-амперные характеристики оказываются плохими. Эти результаты можно объяснить, предположив, что протекание тока обусловлено либо процессами в области пространственного заряда [5], либо эффектом Пула — Френкеля

11 Заказ № 1939

[39]. В некоторых случаях плохие выпрямляющие свойства элементов при отсутствии освещения могут быть связаны с релаксацией проводимости в полупроводнике [112]. Следует отметить, что у солнечных элементов всех типов на основе a-Si : H, как и у элементов со структурой Cu_2S — CdS, наблюдается пересечение темновых и световых вольт-амперных характеристик.

В современных солнечных элементах с $p — i — n$-структурой, у которых почти весь полупроводниковый слой обеднен носителями заряда, напряженность электрического поля в нелегированной области в режиме короткого замыкания составляет $\sim 2 \cdot 10^4$ В/см [39, 113].

В настоящее время у элементов площадью 4,2 мм^2 со структурой металл — диэлектрик — полупроводник на основе пленок a-Si : F : H, осаждаемых в тлеющем разряде [14], в условиях AM1 достигнут КПД около 6,3 %. В конструкцию элементов данного типа обычно входят: высокопроводящая пленка аморфного кремния n^+-типа проводимости толщиной $\sim$80 нм, нанесенная на поверхность отражающего слоя молибдена, который служит тыльным контактом; фотоактивный слой нелегированного a-Si : F : H толщиной $\sim$0,5 мкм (для этого слоя характерны относительно низкая плотность локализованных состояний [6], а в рабочем режиме — небольшое последовательное сопротивление, поскольку в условиях AM1 его удельная фотопроводимость составляет $10^{-4} \ldots 10^{-3}$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$); слой диэлектрика (Nb_2O_5) толщиной $\sim$2 нм; пленка сплава Au (90 %) — Pd (10 %) толщиной $\sim$7 нм на основе металлов с большой работой выхода и просветляющее покрытие из ZnS толщиной 35 нм, которое является верхним слоем элемента.

Световая вольт-амперная характеристика солнечного элемента со структурой металл — диэлектрик — полупроводник, измеренная при интенсивности излучения 83 мВт/см^2, показана на рис. 6.10. Этот элемент имеет следующие выходные характеристики: V_{oc}=0,75 В, J_{sc}=12,24 мА/см^2, FF=0,56 и η=6,2 %. Возможности усовершенствования солнечных элементов со структурой металл — диэлектрик — полупроводник связаны с оптимизацией параметров просветляющего покрытия (которое должно обеспечить минимальные потери излучения на отражение в спектральном диапазоне от ультрафиолетовой области до λ=0,6 мкм), контактов, а также значений толщины слоя собственного аморфного кремния и n^+-слоя [6].

Коэффициент выпрямления, найденный из темновых вольт-амперных характеристик элементов со структурой металл — диэлектрик — полупроводник, при напряжении 0,5 В составляет $\sim 10^5$. Диодный коэффициент равен 1,12, и его отклонение от значения, свойственного идеальному диоду (n=1), вызвано наличием оксидного слоя [114]. Анализ темновых характеристик, основанный на предположении о существовании диффузионного

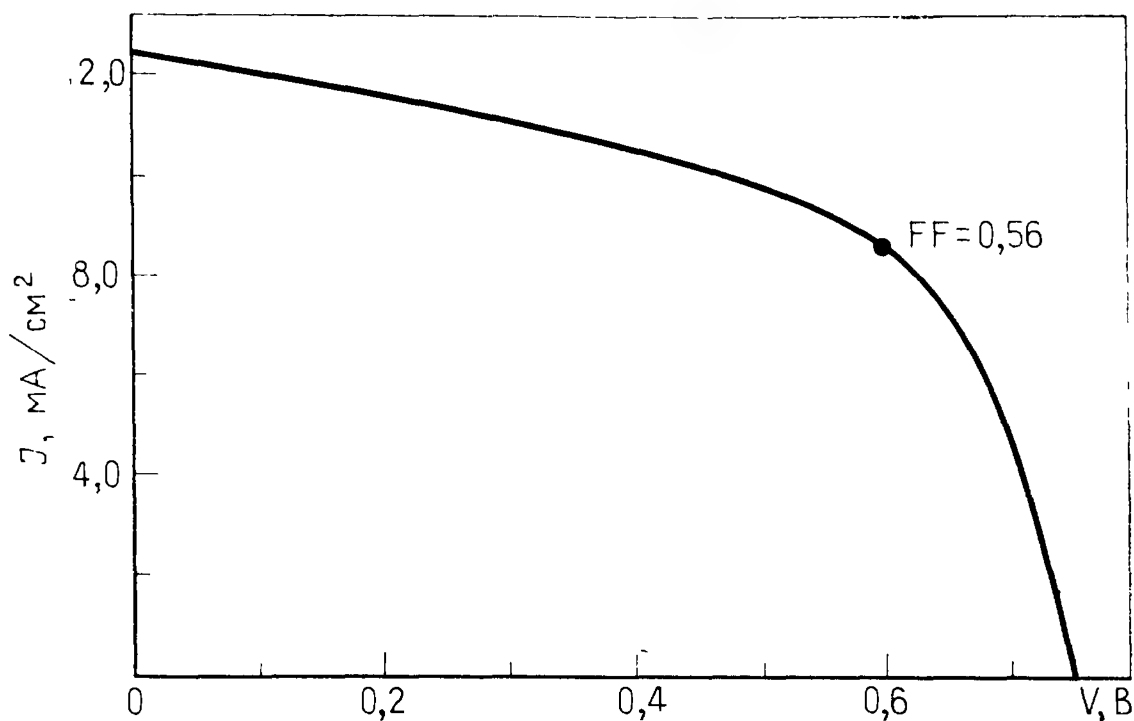


Рис. 6.10. Вольт-амперная характеристика солнечного элемента на основе a-Si : F : H со структурой металл — диэлектрик — полупроводник [14]; площадь элемента — 4,2 мм^2; интенсивность излучения — 83 мВт/см^2.

механизма протекания тока, показывает, что измеренному значению плотности обратного тока насыщения $J_s \approx 10^{-12}$ мА/см^2 соответствует высота барьера $\varphi_B \approx 1{,}0$ эВ [6]. Такое же значение φ_B получено исходя из температурной зависимости J_s. Диодный коэффициент освещенных элементов не изменяется при вариациях температуры в интервале 180...300 К, и его значение равно единице.

Согласно данным Уилсона и др. [15], солнечные элементы на основе a-Si : H со структурой металл — диэлектрик — полупроводник, у которых на пленку аморфного материала нанесены слои TiO_x и Ni, при освещении имитатором солнечного излучения (интенсивность света — 60 мВт/см^2) имеют КПД 4,8 %. Основная часть пленки a-Si : H (общей толщиной ~1 мкм) представляет собой нелегированный полупроводник, и лишь тонкий слой a-Si : H, прилегающий к стальной подложке, обладает проводимостью n^+-типа, что обеспечивает омический контакт. Солнечные элементы не снабжены просветляющими покрытиями; если же учесть эффект просветления, то их КПД составит 6,3 %. При коэффициенте пропускания металлических контактов, равном 50 %, и площади элементов ~$7 \cdot 10^{-2}$ см^2 в условиях АМ1 получены следующие выходные характеристики: $J_{sc} > 9{,}6$ мА/см^2, $V_{oc} > 0{,}6$ В и FF$\approx$0,51. Как показали выполненные Уилсоном и др. [16] исследования диодов с барьером Шоттки, носители, генерируемые вне области пространственного заряда, фактически не достигают перехода, что обусловливает необходимость создания тянущего электрического поля. При высокой температуре осаждения пленок a-Si : H чувствительность элементов в длинноволновой области возрастает, однако при этом ухудшаются их диодные характеристики.

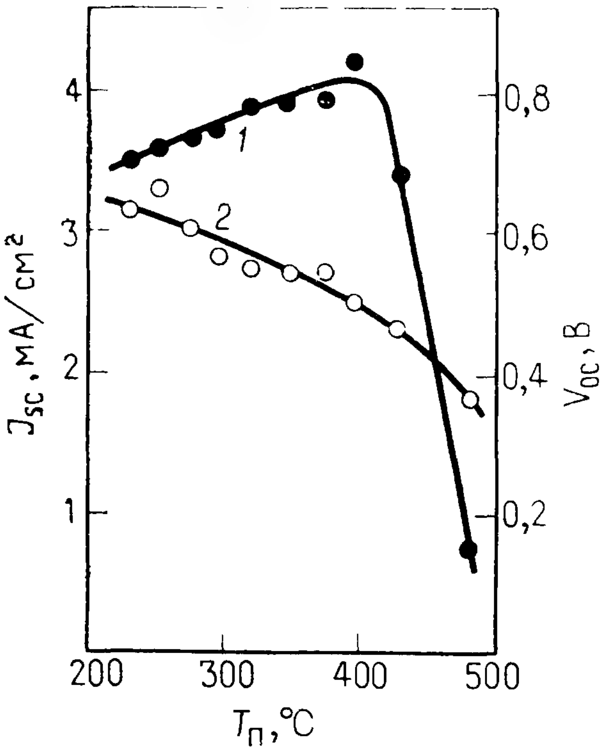


Рис. 6.11. Зависимости плотности тока короткого замыкания J_{sc} (*1*) и напряжения холостого хода V_{oc} (*2*) солнечного элемента с барьером Шоттки на основе a-Si : H и Pt от температуры подложки $T_п$ при осаждении пленки a-Si : H [37].

Солнечные элементы обладают высокой эффективностью лишь в том случае, если пленка a-Si : H осаждается на подложку, нагретую до температуры $T_п = 200 \ldots 400$ °C. В предыдущих разделах при обсуждении свойств пленок a-Si : H отмечалось, что именно при этих значениях температуры подложки концентрация дефектов минимальна. Зависимости плотности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода солнечных элементов с барьером Шоттки, в которых используется платиновый металлический контакт, от температуры подложки приведены на рис. 6.11. Возрастание J_{sc} при повышении $T_п$ обусловлено увеличением оптической ширины запрещенной зоны E_{opt}, коэффициента поглощения света и времени жизни носителей заряда. Повышение $T_п$ сопровождается понижением V_{oc}, что является следствием уменьшения высоты барьера φ_B при увеличении E_{opt}. Температурные зависимости напряжения холостого хода солнечных элементов со структурой металл — диэлектрик — полупроводник и *p* — *i* — *n*-структурой носят более сложный характер.

Таблица 6.4. Влияние примесей на фотоэлектрические характеристики солнечных элементов на основе пленок a-Si : H, осаждаемых в тлеющем разряде [37]

ВЧР — высокочастотный разряд, РПТ — разряд постоянного тока;
ВВ — внешний виток, К — конденсатор;
концентрация водорода во всех пленках составляет 10. . .30 %

Объемная доля примесного газа в атмосфере разряда, %	Вид разряда	V_{oc}, мВ	J_{sc}, мА/см^2	FF	Концентрация атомов примеси в пленке a-Si:H, относительное значение
Без примеси (контрольный образец)	РПТ	700	6,0	0,54	($C_H/C_{Si} \approx 0{,}20$)
2,3 (H_2O)	РПТ	400	0,6	0,23	$C_O/C_{Si} \approx 0{,}037$
2,3 (H_2S)	РПТ	425	3,0	0,21	—
1,0 (GeH_4)	ВЧР (ВВ)	370	3,0	0,27	$C_{Ge}/C_{Si} \approx 0{,}025$
10 (CH_4)	ВЧР (ВВ)	662	4,0	0,53	$C_C/C_{Si} \approx 0{,}07$
30 (CH_4)	ВЧР (ВВ)	230	0,02	0,18	$C_C/C_{Si} \approx 0{,}21$
10 (N_2)	ВЧР (К)	595	6,0	0,55	$C_N/C_{Si} \approx 0{,}008$
0,06 (PH_3)	РПТ	130	1,5	0,42	$C_P/C_{Si} \approx 0{,}0004$
50 (SiH_2Cl_2) + 50 (H_2)	РПТ (К)	321	0,05	0,25	$C_{Cl}/C_{Si} \approx 0{,}07$

Данные, представленные в табл. 6.4 [37], позволяют оценить степень влияния различных примесей на фотоэлектрические характеристики солнечных элементов на основе a-Si : H. В пленках a-Si : H, получаемых в тлеющем разряде, содержится большое количество примесей, обычно присутствующих в камере, где осуществляется осаждение. Однако многие виды примесей, несмотря на их высокую концентрацию в пленках, незначительно ухудшают фотоэлектрические характеристики приборов. Тем не менее отрицательное влияние некоторых из них, например H_2O, H_2S, GeH_4 и PH_3, оказывается очень существенным. Кроме того, плохие характеристики имеют элементы на основе пленок, осаждаемых из смеси SiH_2Cl_2 и H_2.

В исследовательских лабораториях фирмы RCA изготовлены крупные солнечные элементы (площадью ~100 см^2), КПД которых превышает 3 % [25]. КПД элементов площадью 100... ...144 см^2, создаваемых японскими фирмами Sanyo и Fuji, составляет 5...6 %. В табл. 6.5 приведены характеристики солнечных элементов на основе a-Si : H и a-Si : F : H, изготовляемых различными методами.

6.5.3 Механизмы потерь

В данном разделе основное внимание уделяется характеристикам солнечных элементов с $p-i-n$-структурой, однако результаты проведенного анализа в большинстве случаев справедливы и для других типов элементов на основе a-Si : H.

В первых исследованиях солнечных элементов с барьером Шоттки [30, 31] было установлено, что низкая эффективность приборов связана главным образом с малой диффузионной длиной неосновных носителей заряда, которая в нелегированном a-Si : H составляет 0,03...0,2 мкм [39, 115]. Согласно оценочным расчетам, время жизни дырок в таком материале равно ~0,34 мкс, а время жизни электронов ~1,2 мкс [39]. Данные, недавно полученные Силлом и др. (см. работу Карлсона [39]), свидетельствуют о том, что плотностям тока ~10 мА/см^2 соответствуют значения времени жизни дырок в пределах 10... ...20 мкс, однако другими авторами [39] приводятся более высокие значения этого параметра (~1 мс).

Отрицательное влияние на время жизни носителей могут оказывать дефекты нескольких типов. Источниками центров рекомбинации в a-Si : H служат ненасыщенные связи (образующиеся в результате экзодиффузии водорода) [116], полимерные цепочки или группы [80] и некоторые примеси, такие, как кислород, азот и фосфор [39]. В солнечных элементах с $p-i-n$-структурой, имеющих КПД 5...6 %, концентрация атомов кислорода, как правило, составляет 10^{20} см$^{-3}$, углерода — $5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$, азота — $7 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ (при содержании водорода

Таблица 6.5. Характеристики солнечных элементов на основе аморфного кремния, изготовляемых различными методами

ИР — ионное распыление, ОТР — осаждение в тлеющем разряде;
МДП — структура металл—диэлектрик—полупроводник, ПДП — структура полупроводник—диэлектрик—полупроводник

Материал	Тип и структура элемента	Метод осаждения	Площадь, см²	Интенсивность излучения, мВт/см²	V_{oc}, В	J_{sc}, мА/см²	FF	КПД, %	Примечания	Литература
a-Si : H	*p* — *i* — *n*-структура	ОТР	1,19	99,58 (условия АМ1)	~0,85	12	0,61	6,1	Контактом и просветляющим покрытием служит слой ITO	[39]
a-Si	Al—Si—Al	ИР	0,385	—	0,037	0,006	—	0,006	—	[42]
a-Si : H	Барьер Шоттки	ИР	—	—	0,080	0,001	0,25	$2 \cdot 10^{-5}$	Контакт из Pt	[42]
a-Si : H	— » —	ОТР	0,002	—	0,88	12	0,58	6	Контакт из Pt, стальная подложка	[30]
a-Si : H	МДП	ОТР	0,072	60	0,60	9,6	0,51	4,8	Контакт из Ni, пленка TiO_x на поверхности *i*-слоя, просветляющее покрытие отсутствует	[15]
a-Si : H	МДП	ОТР	0,042	83	0,75	12,24	0,56	6,2	Контакт из Au — Pd, пленка Nb_2O_5 на поверхности *i*-слоя, просветляющее покрытие из ZnS	[14]

Продолжение

Материал	Тип и структура элемента	Метод осаждения	Площадь, см²	Интенсивность излучения, мВт/см²	V_{oc}, В	V_{sc}, мА/см²	FF	КПД, %	Примечания	Литература
a-Si : H	ПДП	ОТР	—	100	0,43	10,0	0,28	1,2	Контакт из ITO	[30]
a-Si : H	9 последовательно соединенных элементов с гетеропереходом, *n* — i — *p*-структура	ОТР	41,2	—	6,0	6,1	0,34	1,38	Большое последовательное сопротивление	[42]
a-Si	22 последовательно соединенных элемента	ОТР	12,5× ×17,5	—	11,5	—	—	0,33	То же	[42]
a-Si : H	Гетеропереход a-SiC : H — a-Si : H	ОТР	0,033	—	0,909	13,45	0,617	7,55		[130]
a-Si : Sn	Гетепереход a-SiC — a-Si : Sn	ОТР	—	—	—	—	—	8.7	Просветляющее покрытие из Si_3N_4	[131]
a-Si : F : H	—	—	—	—	—	—	—	9,2		ECD (частное сообщение)
a-Si : H	—	—	—	—	—	—	—	10		RCA

10...14 %). Характеристики солнечных элементов на основе a-Si:H также ухудшаются под влиянием излучательной рекомбинации носителей заряда [117, 118]. В материалах с низкой подвижностью носителей интенсивность этого процесса возрастает вследствие значительного взаимного притяжения фотогенерированных электронов и дырок под действием кулоновских сил. Расчеты показывают, что в результате излучательной рекомбинации носителей заряда, генерируемых светом с длиной волны $\lambda \approx 0{,}633$ мкм, их потери в квазинейтральной области составляют 56 %. При наличии электрического поля напряженностью $\sim 10^4$ В/см величина потерь этого вида снижается примерно до 30 %. Потери носителей заряда, вызываемые излучательной рекомбинацией, уменьшаются также и при увеличении энергии фотонов, поскольку фотогенерированным носителям, обладающим более высокой начальной кинетической энергией, легче преодолеть кулоновское притяжение. Как показывают экспериментальные исследования, интенсивность излучательной рекомбинации в a-Si:H зависит от концентрации дефектов, поэтому в высококачественных пленках ее влияние может оказаться незначительным. Полагают, что потери тока короткого замыкания, связанные с излучательной рекомбинацией носителей, не превышают 15 %.

Независимо от характера рекомбинационных процессов, протекающих в пленках a-Si:H, эффективность солнечных элементов определяется в основном параметрами электрического поля в области пространственного заряда [31]. В высокоэффективных элементах на основе a-Si:H со структурой металл — диэлектрик — полупроводник и *p — i — n*-структурой почти весь нелегированный слой обеднен носителями заряда. Анализ модели солнечного элемента с *p — i — n*-структурой [39] показывает, что диффузионной длине дырок ~0,2 мкм, которая под действием поля (при нулевом напряжении смещения) возрастает до 3,5 мкм, соответствует коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики ~0,6.

Основываясь на результатах моделирования численными методами элементов с *p — i — n*-структурой, Свартц [119] приходит к выводу о том, что их характеристики в значительной степени зависят от качества слоев, содержащих легирующие примеси. Легирование пленок a-Si:H приводит к увеличению концентрации дефектов — это было установлено многими исследователями [5, 35, 39, 120, 121]. При оптимальных концентрациях примесей в солнечных элементах с *p — i — n*-структурой (в этом случае при осаждении *p*-слоя в SiH_4 добавляют 0,01 объемную долю B_2H_6, а при нанесении *n*-слоя — 0,01...0,02 объемных доли PH_3 [30, 31]) время жизни неосновных носителей заряда в легированных пленках имеет очень низкие значения, поэтому данные пленки, хотя и поглощают излучение, но не участвуют

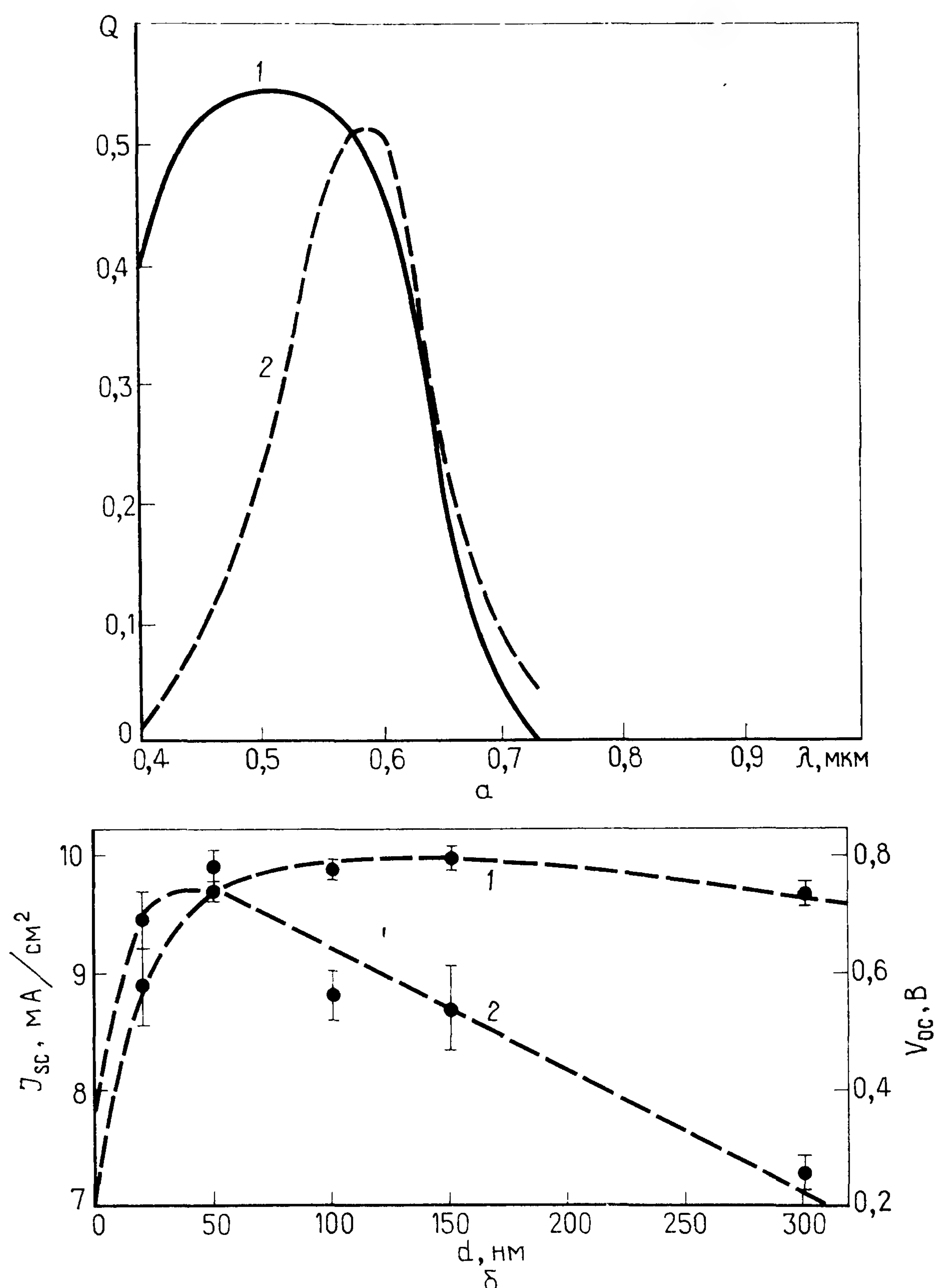


Рис. 6.12. *а*) Спектральные зависимости коэффициента собирания Q носителей заряда в солнечных элементах на основе a-Si : H с *p*—*i*—*n*-структурой при толщине верхнего легированного слоя *p*-типа, равной 10 нм (*1*) и 36 нм (*2*) [122]; *б*) Зависимости плотности тока короткого замыкания J_{sc} (*2*) и напряжения холостого хода V_{oc} (*1*) солнечного элемента на основе a-Si : H с *p*—*i*—*n*-структурой от толщины *d* *n*-слоя [39]; элемент освещен со стороны *n*-слоя.

в собирании носителей [110]. Влияние толщины верхнего легированного слоя *p*-типа проводимости на коэффициент собирания носителей иллюстрирует рис. 6.12, *а* [122]. Отчетливо видно, что чувствительность элементов в коротковолновой области спектра существенно изменяется при вариациях толщины этого слоя. Поскольку в a-Si : H коэффициент поглощения света с длиной волны $\lambda = 0{,}4$ мкм равен $\sim 8 \cdot 10^{-5}$ см$^{-1}$, высокая эффективность собирания носителей в коротковолновой области может быть достигнута при толщине верхнего слоя менее 10 нм. На рис.

6.12, *б* показаны кривые зависимостей плотности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода солнечного элемента с *p—i—n*-структурой от толщины *n*-слоя, через который свет поступает в элемент [39]. При увеличении толщины *n*-слоя J_{sc} понижается вследствие уменьшения коэффициента собирания носителей в коротковолновой области, возрастание же J_{sc} при малых значениях его толщины вызвано повышением напряженности встроенного поля, о чем свидетельствует резкое увеличение V_{oc}.

Несмотря на то что оптическая ширина запрещенной зоны нелегированного a-Si:H равна 1,65...1,70 эВ, значения диффузионного потенциала V_D в солнечных элементах с *p—i—n*-структурой составляют лишь ~1,1 В [111, 123]. Согласно результатам измерений электрических характеристик, в легированных фосфором пленках a-Si:H уровень Ферми расположен на 0,2 эВ ниже зоны проводимости [124], тогда как в образцах, легированных бором,— на 0,5 эВ выше валентной зоны [121]. По мере приближения уровней Ферми к краям соответствующих зон величина V_D возрастает. В связи с этим важное значение имеет сообщение о создании высокопроводящих пленок a-Si:F:H (с удельной проводимостью не менее 5 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$), у которых уровень Ферми отстоит от зоны проводимости на 0,05 эВ [6]. Некоторыми исследователями [25] получены высокопроводящие пленки a-Si:H n^+- и p^+-типа, которые так же, как и пленки a-Si:F:H, имеют микрокристаллическую структуру (размер зерен равен ~10 нм).

Повышение удельной проводимости легированных пленок (при низкой концентрации дефектов) позволило бы уменьшить контактное сопротивление в элементах с *p—i—n*-структурой, которое обычно составляет ~2...5 $Ом \cdot см^2$, и благодаря этому увеличить коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики.

Поскольку в очень тонком (толщиной ~10 нм) верхнем легированном слое элементов свободные носители заряда практически отсутствуют, наличие поверхностных состояний на границе раздела пленки ITO и легированного слоя a-Si:H может привести к уменьшению диффузионного потенциала. Кроме того, если на границе раздела образуется высокоомный слой оксида, то происходящее при этом увеличение последовательного сопротивления элемента сопровождается снижением коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики.

6.5.4 Стабильность элементов

Полагают, что солнечные элементы на основе a-Si:H обладают относительно высокой стабильностью. Деградацию характеристик, которая наблюдалась у некоторых элементов с барье-

ром Шоттки и структурой металл — диэлектрик — полупроводник при воздействии влаги, можно предотвратить с помощью соответствующих герметизирующих покрытий [108]. Сообщалось, однако, что под влиянием термообработки в течение 1 ч при температуре 350 °С или продолжительного воздействия солнечного излучения свойства пленок a-Si : H в отдельных случаях изменяются [39, 99, 108] и характеристики элементов деградируют. Как показали результаты недавно проведенных исследований, ухудшение характеристик высокоэффективных солнечных элементов (с КПД 7...8 %) очень существенно.

6.6 Новые разработки

Создание новых материалов, открытие ранее неизвестных физических явлений, появление новых идей — отличительные особенности современного этапа исследований аморфных полупроводников. В данном разделе будет перечислен ряд новых разработок, позволивших получить впечатляющие результаты, которые, правда, являются предварительными и требуют дополнительного подтверждения.

6.6.1 Новые материалы

В настоящее время исследуется возможность применения в фотоэлектрических преобразователях некоторых новых аморфных полупроводников. К этим материалам относятся: гидрогенизированный аморфный бор (a-B : H) [68], халькогенидные стекла с тетраэдрическим расположением атомов на основе элементов II — IV — V групп периодической системы [40] и аморфные органические полупроводники [125].

Для создания пленок a-B : H применяется метод осаждения в тлеющем разряде, который позволяет регулировать оптическую ширину запрещенной зоны полупроводника и получать ее значения, близкие к оптимальному теоретическому. При легировании a-B : H кремнием или углеродом образуются пленки *n*-типа проводимости. Если в a-B : H вводится фтор (при этом образуется соединение, аналогичное a-Si : F : H), то оптические и электрические свойства пленок существенно изменяются. В элементах с гетеропереходом a-B — a-Si : H плотность тока короткого замыкания составляет ~13 мА/см².

Фотоэффект наблюдается и в пленках аморфных органических полупроводников. У изготовляемых на их основе солнечных элементов недавно достигнут КПД около 1 % [125].

6.6.2 Новые технологические методы

Активно изучается несколько новых методов осаждения пленок a-Si : H большой площади. Исследуется возможность получения пленок a-Si : H с помощью электролитического метода

[40]; их легирование осуществляется посредством совместного осаждения основного вещества и донорной (Li) или акцепторных (Ga и B) примесей. Измерения концентрации водорода показывают, что при температуре осаждения 35 °C в пленках содержится 30 % H, а при температуре 70 °C — менее 1 % H. Отжиг пленок при температуре 350 ... 460 °C способствует электроактивации легирующих примесей.

Некоторые авторы [40] создавали пленки аморфного кремния методом магнетронного ионного распыления (при использовании реакционноспособных газов или легированных катодов) и на их основе изготовляли солнечные элементы с воспроизводимыми и регулируемыми характеристиками. Для нанесения пленок применялись системы как с плоским, так и с цилиндрическим катодами. Гидрогенизация и легирование аморфного кремния осуществлялись с помощью ионной имплантации. В магнетронных системах легированные пленки аморфного кремния *n*- и *p*-типов проводимости также были получены посредством ионного распыления при постоянном токе (в чистом аргоне) легированных монокристаллических кремниевых мишеней.

Изучается возможность создания солнечных элементов на основе пленок аморфного кремния, осаждаемых из паровой фазы и имплантируемых ионами водорода [40]. Для получения тонких пленок a-Si : H некоторые исследователи [68] применяют метод ионного осаждения. Легирование этих пленок галлием (в процессе совместного осаждения) позволяет значительно изменять их удельное электрическое сопротивление.

6.6.3 Новые конструкции преобразователей

Для повышения эффективности преобразования энергии предложено создавать каскадные системы, состоящие из последовательно расположенных элементов с *p* — *i* — *n*-структурой [122, 126]. Максимальный КПД может быть достигнут при соответствующем сочетании значений ширины запрещенной зоны единичных элементов. Верхний солнечный элемент изготовляется из наиболее широкозонного материала, у остальных элементов ширина запрещенной зоны последовательно уменьшается. Сообщалось о получении широкозонных сплавов a-Si : C : H [20, 127] и a-Si : O : H [128]. Ониси и др. [131] разработали высоковольтные интегральные каскадные преобразователи с КПД 8,7 %, состоящие из последовательно соединенных солнечных элементов на основе Si_3N_2, a-SiC : H и a-Si : Sn. Согласно неопубликованным данным фирмы ECD (г. Трой, шт. Мичиган), у элементов на основе пленок a-Si : F : H, осаждаемых в тлеющем разряде, получен КПД 9,2 %. Представители фирмы RCA недавно объявили о создании тонкопленочных солнечных эле-

ментов на основе a-Si:H с КПД 10 %. Характеристики элементов на основе узкозонных сплавов a-Si:Ge:H ухудшаются при увеличении концентрации германия [122].

К преобразователям нового типа относятся высоковольтные каскадные системы [25], состоящие из последовательно соединенных элементов на основе a-Si:H. Недостатком таких систем является небольшой ток короткого замыкания.

6.7 Направления дальнейших исследований

Значительные успехи в области создания солнечных элементов на основе аморфного кремния дают основания для оптимистичной оценки перспектив их использования. Однако для достижения высоких технико-экономических показателей производства аморфных солнечных элементов необходимы широкие экспериментальные и теоретические исследования и разработки в смежных отраслях. Проведенный в предыдущих разделах анализ характеристик элементов позволяет выявить проблемы, которые требуют дальнейших исследований.

Предполагается усовершенствовать метод осаждения аморфных материалов в тлеющем разряде с учетом особенностей процессов, происходящих в плазме, и поверхностных химических реакций. Необходимо идентифицировать наиболее важные параметры газовой фазы и процесса конденсации и разработать способы управления ими для получения пленок высокого качества. Более глубоко следует изучить влияние на свойства аморфных материалов нежелательных примесей и веществ, применяемых для компенсации ненасыщенных связей и легирования. Создание высококачественных легированных пленок сплава a-Si:H с фтором требует изменения состава атмосферы разряда и условий осаждения, а также использования других легирующих примесей.

Существующие элементы с гетеропереходами ITO — a-Si:H и SnO_2 — a-Si:H обладают относительно низким напряжением холостого хода [30, 129]. Эффективность элементов с гетеропереходами на основе a-Si:H можно повысить, применяя новые широкозонные высокопроводящие материалы такие, как поликристаллические пленки SiC или GaN.

Для улучшения характеристик каскадных систем, состоящих из последовательно расположенных солнечных элементов, и интегральных каскадных преобразователей необходимы оптимизация их параметров и, следовательно, разработка и использование сплавов с различной шириной запрещенной зоны.

Поскольку в настоящее время имеется мало данных о стабильности солнечных элементов на основе a-Si:H, предполагается провести многочисленные испытания небольших модулей аморфных элементов в реальных условиях эксплуатации.

Результаты ускоренных испытаний позволят прогнозировать характеристики элементов на период 15...20 лет. При необходимости повышения термостойкости элементов на основе a-Si:H потребуется модификация свойств аморфного материала. Важное значение имеют результаты Танаки и др. [130], установивших, что выделение водорода из пленок a-Si:H можно предотвратить путем введения в них атомов аргона.

Полагают, что дальнейшие исследования позволят решить ряд вопросов, связанных с: определением зависимости плотности тока элементов от оптической ширины запрещенной зоны аморфных полупроводников; увеличением коэффициента заполнения вольт-амперных характеристик; оптимизацией параметров легированных слоев; определением уровней концентраций нежелательных примесей, при которых их отрицательное влияние сказывается на характеристиках элементов; улучшением качества омических контактов и идентификацией дефектов на поверхности и в объеме пленок аморфного кремния. Необходимо изучить влияние особенностей структуры материала на процесс переноса носителей заряда, установить зависимость качества пленок от типа реакций, протекающих на поверхности раздела плазмы с подложкой, а также исследовать возможность замены водорода (применяемого в качестве компенсирующей примеси) другими элементарными веществами или соединениями. Глубокое понимание процессов, происходящих в солнечных элементах на основе аморфного кремния, и их взаимосвязи со свойствами материала необходимо для создания высокоэффективных элементов большой площади.

Глава 7
НОВЫЕ ТИПЫ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

7.1 Введение

Помимо поликристаллического и аморфного кремния, а также сульфидов меди и кадмия, уже применяемых для изготовления тонкопленочных солнечных элементов, существует несколько других полупроводниковых материалов, таких как GaAs, CdTe, InP, Zn_3P_2, CdSe, Cu_2Se, $CuInSe_2$, $ZnIn_2Se_4$ и Cu_2O, на основе которых могут быть созданы высокоэффективные тонкопленочные фотоэлектрические преобразователи. Арсенид галлия и теллурид кадмия привлекли внимание исследователей еще в 60-е годы, однако из-за отсутствия уверенности в возможности получения этих материалов в необходимом количестве их изучением занимались лишь в нескольких лабораториях. В последнее время наблюдается возобновление интереса к солнечным элементам на основе GaAs и CdTe. Исследования других тонкопленочных материалов начаты относительно недавно, и, как, например, в случае InP и $CuInSe_2$, уже после создания монокристаллических солнечных элементов с гетеропереходом (в сочетании с сульфидом кадмия CdS, образующим оптическое окно) достигнуты КПД соответственно 15 и 12,5 %. Фосфид цинка Zn_3P_2 привлекает внимание как материал, в состав которого входят широко распространенные в природе химические элементы. Этой причиной обусловлен интерес и к органическим полупроводникам, имеющим к тому же очень низкую стоимость. Высокоэффективные тонкопленочные солнечные элементы получены на основе лишь двух из перечисленных соединений — $CuInSe_2$ и CdTe, причем наибольшими КПД, равными соответственно 10 и 8 %, обладают элементы с гетеропереходами, в состав которых входит сульфид кадмия, образующий оптическое окно. Определенные успехи достигнуты и при создании элементов на основе других материалов, однако они не столь существенны.

Свойства тонких пленок GaAs, CdTe, InP, Zn_3P_2, CdSe, Cu_2Se и $CuInSe_2$ рассмотрены в гл. 3. В данной главе речь пойдет о фотоэлектрических характеристиках тонкопленочных солнечных элементов на основе этих материалов.

7.2. Арсенид галлия

Среди различных типов массивных солнечных элементов на основе GaAs наиболее подробно изучены элементы с гомогенным *p* — *n*-переходом. Для их изготовления обычно применяют полированные монокристаллические пластины материалов с проводимостью *n*-типа и концентрацией легирующей примеси около 10^{17} $см^{-3}$; *p*—*n*-переход формируют посредством введения диффузионным методом в поверхностный слой толщиной ~1 мкм акцепторных примесей (Zn или Cd) [1]. Кроме того, изготовляют элементы с мелкозалегающим переходом (расположенным на расстоянии 0,25...0,5 мкм от поверхности), которые в наземных условиях обладают наиболее высоким КПД (~12 %) [1]. Измерения спектральной чувствительности солнечных элементов с гомогенным переходом показывают, что потери фототока связаны главным образом с небольшой диффузионной длиной неосновных носителей заряда как в *n*-, так и *p*-слоях GaAs, а также с высокой скоростью их рекомбинации на поверхности *p*-слоя.

На основе арсенида галлия недавно разработаны элементы новых типов: с гетероструктурой $Ga_{1-x}Al_xAs$ — *p*-GaAs — *n*-GaAs [2] и гетеропереходом *p*-$Ga_{1-x}Al_xAs$ — *n*-GaAs [3], КПД которых составляет соответственно 15 % (в условиях АМ0) и 19 % (в условиях АМ1). Солнечные элементы со структурой *p*-GaAlAs — *p*-GaAs — *n*-GaAs — n^+-GaAs, предназначенные для преобразования концентрированного излучения, имеют КПД 23 % при коэффициенте концентрации, равном 9,9, и температуре 30 °С [4]. При наличии слоя $Ga_{1-x}Al_xAs$ образуется отражающий потенциальный барьер для электронов, генерируемых в *p*-GaAs, благодаря чему снижаются их потери вследствие поверхностной рекомбинации; кроме того, этот слой служит прозрачным низкоомным контактом к GaAs, уменьшающим последовательное сопротивление элемента.

На основе GaAs также изготовлены солнечные элементы с барьером Шоттки и структурой металл — диэлектрик — полупроводник. Согласно данным Стирна и Йе [5], КПД монокристаллических элементов со структурой металл — диэлектрик — полупроводник на основе Au и GaAs составляет 15 %.

После перечисления наиболее важных сведений о характеристиках и основных результатах разработок солнечных элементов на основе монокристаллического арсенида галлия перейдем к рассмотрению тонкопленочных элементов.

7.2.1 Процесс изготовления

Тонкие пленки GaAs получают методом химического осаждения из паровой фазы [6—14], в том числе из паров металлорганических соединений [11—14], и на их основе создают элементы

с гомогенным переходом [6], гетероструктурой и гетеропереходом [11], барьером Шоттки [7, 9, 12—14], а также структурой металл — диэлектрик — полупроводник [7, 10]. В качестве подложек применяют легированные цинком монокристаллы p^+-GaAs, поверхность которых ориентирована относительно направления <100> [6], и легированные кремнием монокристаллы GaAs с аналогичной ориентацией поверхности [11]; кроме того, используют подложки из графита (без каких-либо покрытий [8] и со слоем вольфрама [7, 9, 10]) и молибдена [12—14]. Монокристаллические подложки имеют высокую стоимость и служат исключительно для исследовательских целей.

Тонкопленочные элементы на основе GaAs со структурой металл — оксид — полупроводник, как правило состоящие из слоев Au — оксид — n-GaAs — n^+-GaAs — W — графит, изготовляют следующим образом [7]. Пленку GaAs осаждают на покрытую слоем вольфрама графитовую подложку химическим методом из паров Ga, HCl и AsH_3 с применением водорода в качестве газа-носителя. Температура подложки составляет 750...775 °C, а температура источника осаждаемого вещества (Ga) — 800...900 °C. Скорости потоков HCl, AsH_3 и H_2 равны соответственно 45 мл/мин, 90 мл/мин и 1 л/мин. В образующемся слое n-GaAs толщиной ~20 мкм значения концентрации носителей заряда заключены в пределах $5 \cdot 10^{16} \ldots 10^{17}$ см$^{-3}$. При введении в химически активную смесь газообразного сероводорода H_2S получают легированный серой слой n^+-GaAs толщиной 3...5 мкм с концентрацией носителей $2 \cdot 10^{18} \ldots$ $\ldots 5 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$, который обеспечивает низкое ($\sim 10^{-3}$ Ом) контактное сопротивление между элементом и подложкой. Термообработка образца в атмосфере кислорода или смеси кислорода с аргоном продолжительностью 0,5...1 ч при температуре 200 °C, осуществляемая непосредственно после осаждения пленки GaAs, приводит к формированию на ее поверхности слоя оксида, выращивание которого продолжают затем в кислороде, насыщенном водяным паром, при температуре 30 °C в течение 8...12 ч [8].

Для улучшения характеристик элементов перед окислением пленки GaAs на ее поверхность осаждают слой $GaAs_{1-x}P_x$ переменного состава толщиной 1 мкм в процессе химической реакции между Ga, HCl, AsH_3 и PH_3 [7]. Затем методом вакуумного испарения при давлении менее 10^{-4} Па наносят пленку золота толщиной 6...10 нм и посредством испарения (через металлическую маску) серебра создают контактную сетку. С помощью гидролиза тетраизопропилтитаната в атмосфере аргона при температуре 80...100 °C создают слой TiO_2 толщиной 60...70 нм, который служит просветляющим покрытием элемента [8].

7.2.2 Фотоэлектрические характеристики

Согласно данным Бозлера и Фэна [6], солнечные элементы (снабженные просветляющими покрытиями) с гомогенным переходом на основе арсенида галлия, выращиваемого на монокристаллических подложках методом химического осаждения из паровой фазы, в условиях AM1 (интенсивность излучения — 100 мВт/см^2) имеют КПД 15,3 % при V_{oc}=0,91 В, и I_{sc}=10,3 мА и FF=0,82. Недавно Фэн и др. [6] сообщили о том, что при использовании технологического процесса CLEFT[1]) КПД тонкопленочных солнечных элементов на основе GaAs повышается до 17 %. У солнечных элементов с гетероструктурой GaAlAs — p-GaAs — n-GaAs (без просветляющих покрытий), создаваемых на кристаллических подложках из легированного кремнием арсенида галлия методом химического осаждения из паров металлорганических соединений, в условиях AM0 при интенсивности света 128 мВт/см^2 получены следующие характеристики: V_{oc}=0,99 В, J_{sc}=24,5 мА/см^2, FF=0,74 и η=12,8 % [11].

КПД тонкопленочных элементов с барьером Шоттки площадью 8 см^2 на основе арсенида галлия, выращиваемого на покрытых слоем вольфрама графитовых подложках методом химического осаждения из паровой фазы, составляет около 3 % [9], причем в условиях AM1 V_{oc}=0,456 В, J_{sc}=10,4 мА/см^2 и FF=0,59. Следует отметить, что параметры конструкций этих элементов не оптимизированы. Вернон и др. [13] изготовили солнечные элементы с барьером Шоттки на молибденовых подложках методом химического осаждения GaAs из паров металлорганических соединений и в условиях AM1 получили КПД 4,3 %, V_{oc}=0,39 В, J_{sc}=19 мА/см^2 и FF=0,58. Элементы аналогичного типа с пассивированными (посредством анодирования) границами зерен обладают лучшими характеристиками: при отсутствии просветляющих покрытий в условиях AM1 их КПД составляет 5,45 % при V_{oc}=0,49 В, J_{sc}=20,6 мА/см^2 и FF=0,54 [14].

Чу и др. [7, 10] изготовили солнечные элементы со структурой металл — оксид — полупроводник (площадью 9 см^2) посредством нанесения на графитовую подложку с покрытием из вольфрама методом химического осаждения из паровой фазы слоев n-GaAs — n^+-GaAs, КПД которых в условиях AM1 достигает 4,4 %. Элементы, не снабженные просветляющими покрытиями, имеют V_{oc}=0,45...0,52 В; J_{sc}=11...13,4 мА/см^2 и FF=0,55...0,68. При осаждении на поверхность слоя n-GaAs тонкой пленки $GaAs_{1-x}P_x$ их напряжение холостого хода повыша-

---

[1]) Процесс, основанный на выращивании пленки GaAs вдоль поверхности нанесенной на подложку маски (в отверстиях которой образуются центры кристаллизации) с последующим отделением пленки. — *Прим. перев.*

ется до 0,63 В, а КПД — до 5 % (при плотности тока короткого замыкания 13,3 мА/см^2). Полагают, что при нанесении просветляющего покрытия КПД элементов увеличится до 7,5 %. Полученные этими же авторами методом химического осаждения из паровой фазы (на графитовых подложках) солнечные элементы со структурой металл — оксид — полупроводник площадью 9 см^2 при наличии просветляющего покрытия в условиях AM1 имеют КПД 6,1 %, которому соответствуют V_{oc}=0,5 В, J_{sc}=18 мА/см^2 и FF=0,675.

Недавно изготовлены тонкопленочные поликристаллические солнечные элементы площадью 9 см^2 на основе слоев GaAs толщиной 10 мкм (средний размер зерен составляет ~5 мкм) с КПД до 8,5 % при V_{oc}=0,56 В, J_{sc}=22,7 мА/см^2 и FF=0,67 [41].

Сообщалось о создании солнечных элементов на основе монокристаллических пленок GaAs толщиной 8 мкм, выращиваемых на монокристаллах арсенида галлия [41]. После изготовления элементы крепились к стеклянной пластине, отделялись от подложки, а затем на тыльную поверхность наносился металлический контакт. При общей площади 0,4 см^2 элементы имели следующие выходные параметры: V_{oc}=0,92 В, J_{sc}=22,0 мА/см^2, FF=0,73 и η=15 %.

Измерения спектральных характеристик чувствительности тонкопленочных солнечных элементов со структурой металл — оксид — полупроводник на основе GaAs показывают, что наиболее высокие значения коэффициента собирания носителей (без учета отражения света от поверхности элемента), составляющие 0,6...0,7, соответствуют интервалу длин волн 0,6... ...0,7 мкм [8]. Значения эффективной диффузионной длины неосновых носителей заряда, найденные из измеренных спектральных характеристик чувствительности, заключены в пределах 0,5...0,8 мкм.

7.2.3 Анализ характеристик перехода

Изучению электронных свойств переходов и их зависимости от структурного совершенства пленок в солнечных элементах на основе GaAs посвящено лишь несколько работ. Чу и др. [8] измерили вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики элементов со структурой металл — оксид — полупроводник (изготовленных на подложках из графита), исходя из которых определили соответственно диодный коэффициент (n=2,3) и высоту барьера (Φ_B=1,0...1,02 эВ). Полагают, что в элементах со структурой металл — оксид — полупроводник, получаемых на покрытых слоем вольфрама графитовых подложках [7], процесс протекания темнового тока (плотность обратного тока

насыщения составляет $\sim 10^{-10}$ А/см^2) обусловлен рекомбинацией носителей на границах зерен. Однако под влиянием границ зерен фототок уменьшается незначительно. При введении цинка диффузионным методом в область границ зерен происходит компенсация донорных уровней, и благодаря этому устраняется эффект шунтирования перехода [10]. Высокие значения напряжения холостого хода солнечных элементов со структурой металл — оксид — полупроводник на основе $GaAs_{1-x}P_x$ — n-GaAs — n^+-GaAs обеспечивает большая высота барьера. Согласно результатам измерений вольт-фарадных характеристик, $\Phi_B = 1{,}2$ эВ, что на 0,2 эВ больше высоты барьера у элементов с такой же структурой, но на основе лишь n-GaAs. При наличии слоя $GaAs_{1-x}P_x$ плотность обратного тока насыщения уменьшается на порядок величины.

Гандхи и др. [12, 14] установили, что солнечные элементы с барьером Шоттки имеют по существу аналогичные характеристики. Значения их диодного коэффициента равны 2,7 и 1,3 соответственно при низких и высоких прямых напряжениях смещения. При $n = 1{,}3$ плотность обратного тока насыщения составляет $10^{-6} \ldots 10^{-8}$ А/см^2. Высота барьера, найденная по результатам измерений темновых вольт-амперных характеристик при различных температурах, равна 0,85 эВ. Концентрация носителей, определенная с помощью вольт-фарадных характеристик (при обратном напряжении смещения), составляет $6 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$. Особенности темновых вольт-амперных характеристик можно объяснить, предположив, что протекание тока обусловлено рекомбинацией носителей заряда на границах зерен. Однако, поскольку в процессе осаждения пленки в область границ зерен внедряется большое количество примеси, их влияние на процесс собирания носителей оказывается несущественным. Эффект шунтирования перехода границами зерен, приводящий к увеличению обратного тока насыщения, ослабляется благодаря их пассивации посредством избирательного анодирования. Авторами работ [12, 14] отмечено существование зависимости фототока от напряжения смещения, что может быть вызвано рекомбинацией носителей на энергетических состояниях в области границы раздела металла и полупроводника.

7.3 Теллурид кадмия (CdTe)

Теллурид кадмия имеет благоприятную для эффективного преобразования солнечного излучения ширину запрещенной зоны (1,44 эВ) и относится к полупроводникам с прямыми оптическими переходами. Он является одним из немногих соединений элементов II — VI групп периодической системы, которые могут обладать проводимостью как n-, так и p-типов. Предельный теоретический КПД элементов с гетеропереходом n-CdS —

p-CdTe составляет около 17 %. Вследствие этого интерес к теллуриду кадмия не ослабевает. Солнечные элементы, в которых CdTe применяется в качестве фотоактивного слоя, можно разделить на три группы: 1) элементы, изготовляемые на массивных подложках из моно- или поликристаллического теллурида кадмия, с гомопереходом [15, 16] или гетеропереходом, образующимся при наличии окна из CdS [17—20], ZnCdS [17, 18], ITO [17, 18, 21, 22], SnO_x [23], ZnO [18] или ZnSe [18]; 2) элементы с гетеропереходом на основе монокристаллических подложек из CdS или ZnTe и эпитаксиального слоя CdTe [24, 25]; 3) тонкопленочные элементы с гетеропереходами CdTe — CdS и CdTe — Cu_xTe [26—28], а также гомогенным переходом в CdTe [29]. Массивные солнечные элементы на основе CdTe, относящиеся к первой группе, обладают наилучшими характеристиками. Элементы второй группы, в которых применяются пленки CdTe, осаждаемые на монокристаллические подложки, имеют довольно высокую стоимость, однако, поскольку они являются связующим звеном между массивными и тонкопленочными элементами, изучение их характеристик представляет значительный интерес. Для широкомасштабного применения подходят элементы лишь третьей группы. Они и будут наиболее подробно рассмотрены в данном разделе.

У солнечных элементов с гетеропереходом CdS — CdTe, изготовляемых посредством эпитаксиального осаждения CdS из паровой фазы на пластины p-CdTe [19], в настоящее время получен наиболее высокий КПД, равный 10,5 % в условиях AM1,3 (интенсивность излучения — 68 мВт/см²) при V_{oc}= =0,67 В, J_{sc}=20,1 мА/см² и FF=0,59. Если определить их КПД по отношению к активной поверхности, то его значение составит 11,7 %. У солнечных элементов, создаваемых на подложках из p-CdTe с помощью вакуумного испарения CdS [18], КПД (рассчитанный по отношению к активной поверхности) равен 7,9 % при V_{oc}=0,63 В, J_{sc}=16,1 мА/см² и FF=0,66. Элементы с гетеропереходом ITO — p-CdTe, у которых слой ITO наносится методом ионного распыления [22], имеют КПД до 8 % при V_{oc}= =0,82 В, J_{sc}=14,5 мА/см² и FF=0,55. Спектральная область чувствительности элементов со структурой CdS — p-CdTe, изготовляемых методом осаждения из паровой фазы [19], ограничена значениями длины волны 0,52 и 0,86 мкм, причем в диапазоне 0,58...0,81 мкм кривая чувствительности имеет плоскую форму. Спектральные положения коротковолновой и длинноволновой границ области чувствительности определяются значениями ширины запрещенных зон соответственно CdS и CdTe и не зависят от напряжения смещения, которое влияет на эффективность собирания носителей заряда и, следовательно, на фототок. Другая интересная особенность этих элементов состоит в том, что разделяющий носители заряда электронно-

дырочный переход формируется не на границе раздела CdS и CdTe, а в глубине слоя CdTe, на расстоянии от его поверхности, равном нескольким микрометрам, что связано с образованием слоя *n*-CdTe в результате диффузии индия из CdS в *p*-CdTe. Аналогично в элементах со структурой ITO — *p*-CdTe [22] истинный переход располагается внутри кристалла CdTe, а не на границе раздела ITO — CdTe, поскольку в процессе ионного распыления образуется слой CdTe *n*-типа проводимости.

При изготовлении структур CdS—*p*-CdTe и ZnCdS — *p*-CdTe пленки CdS и ZnCdS наносят на пластины CdTe методом пульверизации с последующим пиролизом [18]. Элементы такого типа имеют напряжения холостого хода соответственно 0,74 и 0,80 В, а их КПД равны 6,0 и 7,8 %. Солнечные элементы с гомогенным переходом в CdTe обладают очень низким КПД, составляющим 3,25 % при $V_{oc}=0{,}62$ В и $J_{sc}=12$ мА/см^2.

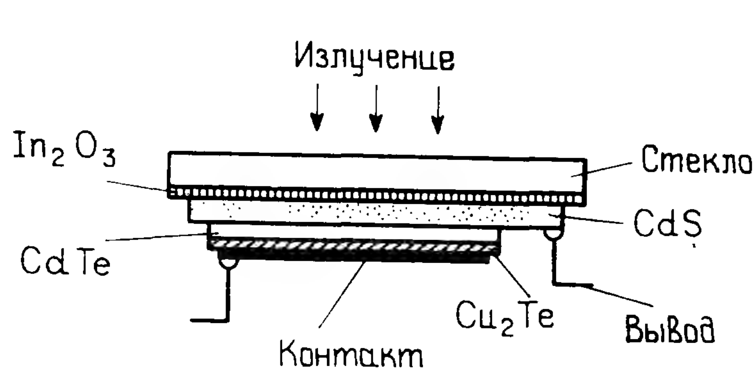
Солнечные элементы с гетеропереходом *p*-CdTe — *n*-CdS, при создании которых эпитаксиальный слой CdTe осаждается на монокристаллическую подложку из CdS (служащую оптическим окном) газотранспортным методом в квазизамкнутом объеме, имеют напряжение холостого хода 0,61 В, коэффициент собирания носителей 0,85 и КПД 4,0 %.

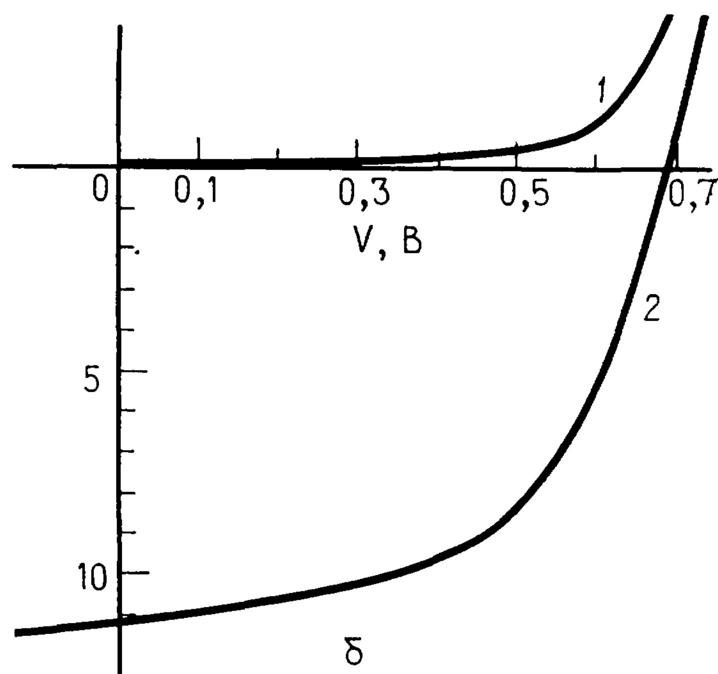
Далее будут рассмотрены процесс изготовления и фотоэлектрические характеристики различных тонкопленочных солнечных элементов на основе CdTe.

7.3.1 Процесс изготовления

Тонкопленочные солнечные элементы на основе CdTe создают с помощью различных методов в следующих сочетаниях: трафаретная печать и окунание [26, 27], газотранспортное осаждение и окунание [28], обычное вакуумное и дискретное испарения [30], вакуумное испарение и окунание [31], а также осаждение из паровой фазы и вакуумное испарение [32] (во всех случаях метод, названный первым, применяется для осаждения слоя CdTe, тогда как второй метод используется для получения другого полупроводникового слоя, образующего гетеропереход). Наиболее высоким КПД ($\sim$8 %) обладают элементы с гетеропереходом на основе структуры p^+-Cu_2Te — *n*-CdTe — *n*-CdS — In_2O_3 — стекло [27], изготовляемые методом трафаретной печати в сочетании с окунанием. Рассмотрим процесс их получения более подробно.

Схема поперечного сечения солнечного элемента, создаваемого печатным методом, изображена на рис. 7.1, *а*. Подложкой служит пластина боросиликатного стекла (марки Corning Glass 7059), покрытая прозрачным проводящим слоем In_2O_3. С использованием пасты, состоящей из CdS, $CdCl_2$, $GaCl_2$ и пропиленгликоля, методом трафаретной печати в атмосфере





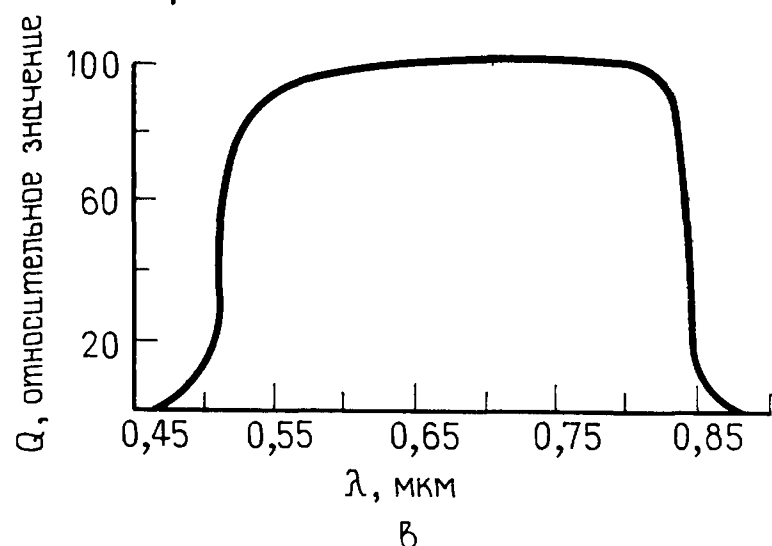


Рис. 7.1. Конструкция и характеристики солнечных элементов на основе CdTe, изготовляемых методом трафаретной печати [37].

а) схематическое изображение поперечного сечения элемента; *б*) темновая (*1*) и световая (*2*) вольт-амперные характеристики элемента площадью 0,36 см^2 (интенсивность изучения в условиях АМ0—140 мВт/см^2); *в*) кривая зависимости коэффициента собирания *Q* носителей заряда от длины волны света λ.

азота при температуре около 630 °С на подложку наносят пленку CdS толщиной 20 мкм с удельным сопротивлением 0,2 Ом·см. Далее таким же способом в атмосфере азота при температуре 500...800 °С, применяя пасту на основе CdTe, легированного индием, $CdCl_2$ и пропиленгликоля, получают слой *n*-CdTe толщиной 10 мкм с удельным сопротивлением 0,1... 1 Ом·см. Погружая образец на несколько секунд в горячий раствор, содержащий ионы меди, в поверхностной области CdTe с помощью реакции замещения формируют слой p^+-Cu_2Te. И наконец, элементы отжигают при температуре 200 °С в течение 10 мин, а затем для получения контакта к слою Cu_2Te печатным методом наносят пасту на основе Ag, а на поверхности CdS создают паяный контакт из сплава In — Ga. В изготовляемых в настоящее время солнечных элементах размером 4×4 см, которые впоследствии используются для сборки модулей мощностью 1 Вт (каждый модуль состоит из 25 единичных элементов), пленку из дорогостоящего материала In_2O_3 заменяют слоем CdS с низким удельным сопротивлением, а пленку Cu_2Te — более стабильным контактным слоем из графита (эти слои получают печатным методом). Кроме того, вместо *n*-CdTe создают нелегированный сравнительно высокоомный слой *p*-CdTe, поскольку в такой структуре фотоэффект наблюдается не на переходе *p*-Cu_2Te — *n*-CdTe, а на границе раздела *n*-CdS — *p*-CdTe.

7.3.2 Фотоэлектрические характеристики

Первые тонкопленочные элементы с гомогенным переходом в CdTe, изготовленные Водаковым и др. [33], при облучении солнечным светом обладали КПД 4 %. Дальнейшие разработки [29] привели к повышению КПД до 6 % (при интенсивности излучения 77,2 мВт/см^2) и получению $V_{oc}=0,75$ В, $J_{sc}=9,8$ мА/см^2 и FF=0,63. Солнечные элементы с гетеропереходом Cu_2Te—CdTe, созданные Кузано [28], имели $V_{oc}=0,7$ В (при использовании монокристаллического теллурида кадмия) и $V_{oc}=0,5$ В (при нанесении тонкой пленки CdTe). Для тонкопленочных элементов характерны более высокие значения J_{sc}, однако FF составляет 0,45...0,6, а КПД — 6 % (у монокристаллических элементов FF≈0,7 и КПД равен ~7 %). Крупные тонкопленочные солнечные элементы (площадью 50 см^2) имеют еще более низкие значения КПД (~5 %), что обусловлено большим последовательным сопротивлением, уменьшающим коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики. У тонкопленочных солнечных элементов со структурой Cu_xTe—CdTe, изготовленных Джасти и др. [31], получены $V_{oc}\approx0,6$ В и $\eta\approx4,1$ %. Большое последовательное и малое шунтирующее сопротивления вызывают снижение FF. У разработанных Бонне и Рабенхорстом [32] термостойких тонкопленочных солнечных элементов на основе CdTe—CdS (стабильных при температурах, достигающих 200 °С) при интенсивности излучения 50 мВт/см^2 $V_{oc}=0,5$ В, $J_{sc}=15$ мА/см^2, FF=0,45 и $\eta=5...6$ %.

Вольт-амперные характеристики рассмотренных в разд. 7.3.1 тонкопленочных солнечных элементов на основе CdTe, создаваемых методом трафаретной печати, изображены на рис. 7.1, *б*. У элементов малой площади (0,21 см^2) при интенсивности излучения 72 мВт/см^2 получены следующие значения выходных параметров: $V_{oc}=0,67$ В, $J_{sc}=14,2$ мА/см^2, FF=0,58 и $\eta=8,2$ %. Аналогичные элементы площадью 10 см^2 при замене пленки Cu_2Te контактным слоем графита имеют $V_{oc}=0,73$ В, $J_{sc}=11,4$ мА/см^2, FF=0,51 и $\eta=6,3$ % [26]. Модуль мощностью 1 Вт, состоящий из таких элементов, при интенсивности излучения 90 мВт/см^2 обладает следующими параметрами: $V_{oc}=3,43$ В, $J_{sc}=0,711$ А, FF=0,15 и $\eta=2,9$ %.

Спектральная характеристика чувствительности тонкопленочного солнечного элемента на основе CdTe, изготовленного печатным методом, с контактом из Cu_2Te показана на рис. 7.1, *в*. Кривая имеет четко выраженные области спада, соответствующие краям оптического поглощения CdS и CdTe (слой Cu_2Te нефотоактивен). Аналогичные характеристики получены Кузано [28] при исследовании тонкопленочных элементов со структурой Cu_xTe — CdTe.

В неопубликованных данных фирмы Kodak содержится инфор-

мация о создании методом газотранспортного осаждения в квазизамкнутом объеме тонкопленочных солнечных элементов на основе CdS — CdTe с КПД 10 %.

7.3.3 Анализ характеристик перехода

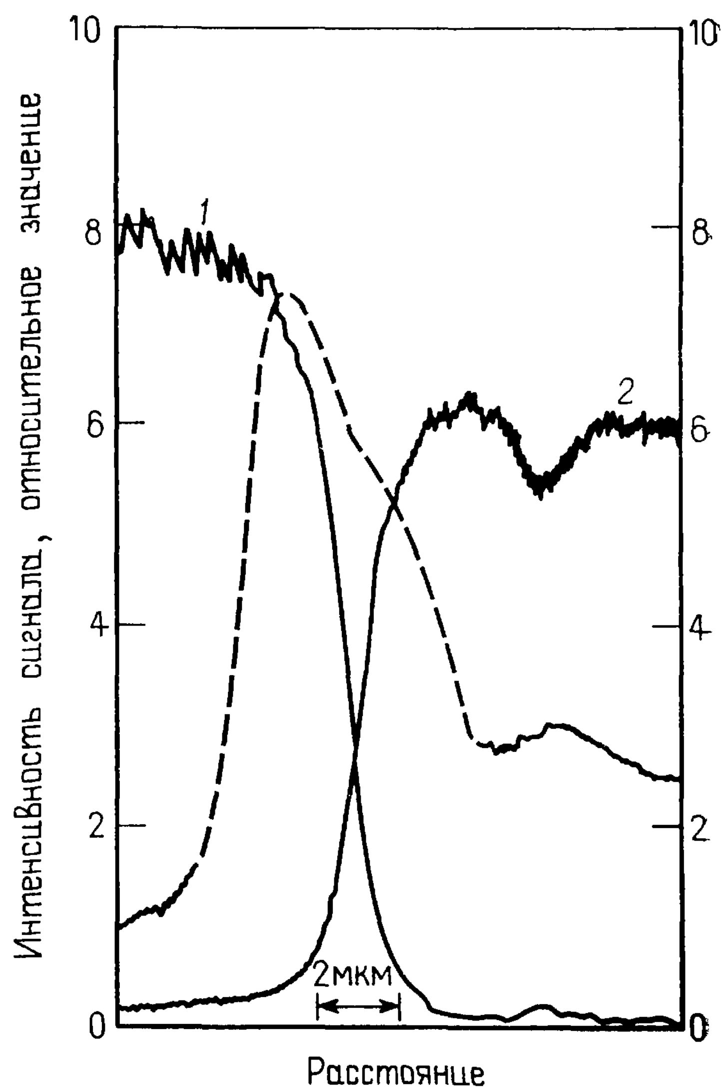


Рис. 7.2. Профили распределения концентрации теллура (*1*) и серы (*2*) в тонкопленочном солнечном элементе на основе Cu_xTe—CdTe—CdS после термообработки в оптимальном режиме, определенные методом рентгеновского микроанализа (масштаб кривой *2* по оси ординат уменьшен в 3 раза); штриховая линия—кривая распределения тока, наведенного электронным лучом, по толщине элемента [26].

Тонкопленочные солнечные элементы со структурой Cu_xTe — CdTe, изготовленные Кузано [28], обладают плохими выпрямляющими свойствами: их диодный коэффициент составляет ~2,7, а коэффициент выпрямления — лишь ~10^2. Диодные характеристики элементов на основе пленок CdTe, создаваемых методом трафаретной печати, не изучались. Однако некоторые сведения о расположении перехода и его электронных свойствах можно получить из результатов исследования элементов методом рентгеновского микроанализа и измерения тока, наведенного электронным лучом. На рис. 7.2 изображены профили распределения концентрации теллура и серы в солнечном элементе на основе Cu_xTe — CdTe — CdS, полученном печатным методом и подвергнутом термообработке, определенные методом рентгеновского микроанализа, а также кривая распределения по толщине элемента величины тока, наведенного электронным лучом [26]. Накаяма и др. [26], анализируя данные измерений тока, наведенного электронным лучом, приходят к выводу о том, что при оптимальном режиме термообработки электронно-дырочный переход у высокоэффективных элементов располагается на границе раздела CdS и CdTe, так как в результате диффузии меди из Cu_2Te в *n*-CdTe образуется слой *p*-CdTe. При очень жестком режиме термообработки элементов медь проникает также и в слой CdS, что приводит к увеличению последовательного сопротивления и ухудшению выходных характеристик. При наличии у элементов со структурой CdTe — CdS, изготовляемых печатным методом, слоя графита термообработка не вызывает интенсивной диффузии акцепторной примеси в CdS, тогда как

вследствие диффузии меди в CdTe на ранее фотоэлектрически неактивной границе раздела CdTe — CdS образуется разделяющий носители заряда электронно-дырочный переход *p*-CdTe — *n*-CdS. Благодаря тому что слой графита препятствует проникновению акцепторной примеси в CdS, элементы обладают более высокой стабильностью.

7.4 CdSe, $Cu_{2-x}Se$ и $ZnIn_2Se_4$

Фотоэлектрические приборы на основе тонких пленок CdSe, $Cu_{2-x}Se$ и $ZnIn_2Se_4$ изучены недостаточно глубоко. Солнечные элементы со структурами *n*-CdSe — *p*-CdTe и *n*-CdSe — *p*-ZnTe, создаваемые на монокристаллических подложках из *n*-CdSe методом газотранспортного осаждения в квазизамкнутом объеме, при интенсивности излучения 85 мВт/см² имеют напряжения холостого хода, равные соответственно 0,61 и 0,56 В, и плотности токов короткого замыкания — 0,75 и 1,89 мА/см² [25]. На монокристаллических подложках из *n*-Si посредством вакуумного испарения $Cu_{2-x}Se$ изготовлены элементы с гетеропереходом $Cu_{2-x}Se$ — Si, у которых при интенсивности света 75 мВт/см² V_{oc}=0,45 В, J_{sc}=23 мА/см², FF=0,62...0,65 и η=8,8 % [34]. Электрические и фотоэлектрические свойства перехода определяются соответствующими свойствами исходного кремния.

На основе $Cu_{2-x}Se$ — CdS создают тонкопленочные солнечные элементы на стеклянных подложках как фронтально-барьерной, так и тыльно-барьерной конструкций [35]. При изготовлении тыльно-барьерных элементов на стеклянную пластину наносят методом вакуумного испарения пленки Mo и Au (толщиной 0,3 и 0,5 мкм соответственно), образующие контактную сетку, слой сульфида кадмия (беспримесного или легированного индием) толщиной 10 мкм, слой $Cu_{2-x}Se$ толщиной 5 мкм и пленку Au толщиной 0,5 мкм, которая служит тыльным контактом. У элементов с нелегированным слоем CdS в условиях AM1 V_{oc}=0,3...0,45 В, J_{sc}=2...4,5 мА/см² и η=0,51 %. Полагают, что при уменьшении удельного сопротивления слоя CdS повысится напряжение холостого хода, а в результате оптимизации химического состава $Cu_{2-x}Se$ увеличится ток короткого замыкания. Низкие значения FF (~0,36) обусловлены большим контактным сопротивлением границы раздела металла с CdS.

Благодаря усовершенствованию [41] процесса изготовления тонкопленочных элементов на основе $Cu_{2-x}Se$ — CdS в условиях AM1 получены следующие выходные параметры: V_{oc}=0,46 В, J_{sc}=11,6 мА/см², FF=0,62 и η=3,3 %. Установлено, что осаждение $Cu_{2-x}Se$ на подложки, нагретые до невысокой температуры (~160 °C), и создание рельефа на поверхности пленки CdS (путем ее травления в HCl перед осаждением $Cu_{2-x}Se$) способствуют улучшению характеристик элементов.

Тонкопленочные солнечные элементы со структурой металл—диэлектрик — полупроводник на основе CdSe [36] получают посредством осаждения методом вакуумного испарения на стеклянную подложку (с покрытием из хрома толщиной 0,1 мкм) при температуре 425 °С слоя CdSe толщиной 2 мкм со скоростью ~1 нм/с. Слой CdSe имеет поликристаллическую структуру с осью *c*, ориентированной перпендикулярно подложке. Состав пленок приближается к стехиометрическому; концентрация носителей заряда равна 10^{14} см$^{-3}$, а значения их подвижности заключены в пределах 10...30 см^2/(В·с). Затем на поверхность CdSe с помощью вакуумного испарения наносят тонкий (толщиной 4...5 нм) слой диэлектрика (ZnSe или Sb_2Se_3) и осаждают пленку золота толщиной 20 нм, оптический коэффициент пропускания которой составляет 30...40 %. Готовый образец подвергают термообработке продолжительностью 10...30 мин в атмосфере азота при температуре ниже 200 °С.

КПД тонкопленочных солнечных элементов со структурой металл — диэлектрик — полупроводник на основе CdSe превышает 5 %, при этом V_{oc}=0,55...0,6 В, $J_{sc}\approx$20 мА/см^2 (интенсивность излучения — 100 мВт/см^2) и FF=0,4...0,5. Существенное влияние на спектральную характеристику чувствительности элементов оказывает отражение излучения от металлического слоя. При указанной толщине пленки золота минимум коэффициента отражения и максимум на кривой спектральной чувствительности соответствуют длине волны света ~0,5 мкм. При использовании просветляющего покрытия форма кривой значительно изменяется. Коэффициент собирания носителей заряда в коротковолновой части спектра выше, чем в длинноволновой, что свидетельствует о низкой концентрации рекомбинационных центров в области перехода и о малой диффузионной длине носителей внутри пленки CdSe. Расширение области пространственного заряда за счет изменения профиля концентрации легирующей примеси, по-видимому, позволит повысить эффективность собирания носителей.

Согласно результатам измерений вольт-фарадных характеристик, диффузионный потенциал равен 0,75 В. Полагают, что его значение должно увеличиться при повышении уровня легирования. Однако легирование пленок CdSe кадмием приводит к сужению области пространственного заряда и, следовательно, уменьшению коэффициента собирания носителей. При осуществлении диффузии селена для компенсации в поверхностном слое донорных уровней, связанных с присутствием кадмия, напряжение холостого хода повышается до 0,7 В. Из вольт-амперных характеристик найдены следующие значения параметров перехода: диодный коэффициент $n\approx2$, плотность обратного тока насыщения $J_s=6\cdot10^{-8}$ А/см^2 и высота барьера Φ_B=0,85 эВ.

При оптической ширине запрещенной зоны селенида кадмия, равной 1,7 эВ, напряжение холостого хода солнечных элементов на его основе может составить 0,8...0,9 В. Для увеличения V_{oc} необходимо повысить уровень легирования. Если же, помимо этого, с помощью просветляющего покрытия уменьшить потери излучения на отражение, а за счет увеличения диффузионной длины неосновных носителей заряда повысить коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики, то можно ожидать возрастания КПД элементов этого типа до 10 %.

Гарсиа и Томар [37] изготовили на стеклянных подложках, покрытых слоем цинка, тонкопленочные солнечные элементы со структурой n-CdS — p-$ZnIn_2Se_4$. Пленка $ZnInSe_4$ толщиной 7...11 мкм наносилась на подложку при температуре 425 К методом вакуумного испарения при давлении $\sim 10^{-4}$ Па. На поверхности $ZnIn_2Se_4$ выращивался слой CdS толщиной 3...7 мкм. Совместно с $ZnIn_2Se_4$ и CdS осаждались Se и In соответственно. С помощью вакуумного испарения напылялась верхняя контактная сетка из индия. При интенсивности излучения 100 мВт/см^2 солнечные элементы имели $V_{oc}=0,27$ В, $J_{sc}=16$ мА/см^2, FF$=0,31$ и КПД $\sim 1,5$ %.

7.5 Фосфид цинка (Zn_3P_2)

Фосфид цинка относится к числу новых перспективных фотоэлектрических материалов. Его оптическая ширина запрещенной зоны равна 1,55...1,60 эВ, а данные по коэффициенту поглощения света свидетельствуют о том, что Zn_3P_2 относится к полупроводникам с прямыми оптическими переходами [38]. В диодах с барьером Шоттки, изготовляемых на основе пленок p-типа проводимости, при создании контакта из магния высота барьера составляет 1,0...1,4 эВ, а при использовании алюминия — 0,75 эВ. Энергия сродства к электрону Zn_3P_2 равна 3,6 эВ [39]. Диффузионная длина неосновных носителей заряда [39, 40], измеренная в монокристаллических солнечных элементах с барьером Шоттки на основе p-Zn_3P_2, составляет 5...10 мкм, а в тонкопленочных элементах — 3...4 мкм. Анализ оптических и электронных свойств тонких пленок Zn_3P_2 показывает, что они пригодны для создания фотоэлектрических преобразователей, однако обязательным условием является применение просветляющих покрытий. Одно из основных преимуществ этого материала состоит в том, что природных запасов химических элементов, из которых он состоит, достаточно для обеспечения крупномасштабного производства солнечных элементов.

Тонкие пленки, получаемые посредством испарения из графитовых тиглей массивных образцов Zn_3P_2 [39], при температуре источника 700...800 °С и температуре подложки 140...200 °С обладают проводимостью p-типа; подвижность дырок

в них составляет 10...40 см²/(В·с). При отжиге удельное сопротивление пленок может изменяться в пределах $10 \ldots 10^5$ Ом×см. Пленки Zn_3P_2 образуют омический контакт с железом, которое согласуется с Zn_3P_2 по параметрам кристаллических решеток и коэффициентам теплового расширения и поэтому может быть выбрано в качестве материала подложки. КПД тонкопленочных солнечных элементов с барьером Шоттки на основе Mg — Zn_3P_2 [41] при интенсивности излучения 83 мВт/см² равен 2,5 %, и ему отвечают $V_{oc}=0{,}37$ В, $J_{sc}=12{,}0$ мА/см² и FF=0,46.

7.6 Фосфид индия (InP)

Наличие у фосфида индия «прямой» запрещенной зоны шириной 1,34 эВ позволяет использовать его для создания фотоэлектрических преобразователей. Вследствие высокого оптического коэффициента поглощения свет проникает в полупроводник на малую глубину, благодаря чему не требуются пленки с очень большой диффузионной длиной неосновных носителей заряда. Параметры кристаллических решеток InP (со структурой цинковой обманки) и CdS (со структурой вюртцита) на поверхности раздела равны $a_{InP}=0{,}5869$ нм и $\sqrt{2}a_{CdS}=0{,}5950$ нм. Таким образом, степень несоответствия параметров решеток фосфида индия в плоскости (111) и в базисной плоскости гексагонального сульфида кадмия составляет лишь 0,32 %. Кроме того, поскольку InP и CdS согласуются между собой по энергиям сродства к электрону, на границе раздела не наблюдается пика в зоне проводимости. Благодаря этому данные полупроводники образуют идеальный гетеропереход.

Для изготовления монокристаллических солнечных элементов на основе *p*-InP — *n*-CdS (с просветляющим покрытием из SiO, создаваемым методом вакуумного испарения) используют химически полированные легированные кадмием пластины фосфида индия *p*-типа проводимости, выращенного методом Чохральского. Слой CdS толщиной 5...10 мкм наносят с помощью вакуумного испарения вещества на поверхность подложки, параллельную плоскости (111), при температуре 200...250 °С со скоростью около 0,15 мкм/мин. Температура коаксиального изотермического испарителя, содержащего отдельно кадмий и серу, составляет 350 °С. Контакт с InP получают путем осаждения электролитическим методом слоев Au—Zn—Au, а на поверхность CdS наносят контактную сетку из индия или сплава индия с галлием. При интенсивности излучения 53 мВт/см² КПД солнечных элементов составляет 12,5 %, а значения их выходных параметров равны: $V_{oc}=0{,}62$ В, $J_{sc}=15$ мА/см² и FF=0,71. Кривая спектральной чувствитель-

ности элементов имеет плоскую форму в интервале длин волн 0,55...0,91 мкм. Области снижения чувствительности в коротковолновом и длинноволновом диапазонах спектра соответствуют краям поглощения CdS и InP. Плотность обратного тока насыщения в этих элементах очень мала ($\sim 10^{-8}$ А/см^2). Ток короткого замыкания и эффективность собирания носителей определяются исключительно объемными свойствами InP и окна из CdS [43] и почти не зависят от свойств границы раздела. Диффузионная длина электронов в InP, найденная с помощью кривой спектральной чувствительности элементов, составляет $\sim 1,3$ мкм. При нанесении CdS на поверхности подложек из InP, параллельные плоскостям (100) и (110), элементы обладают по существу аналогичными характеристиками.

В том случае, когда в процессе изготовления монокристаллических солнечных элементов на основе *p*-InP — *n*-CdS слой CdS выращивают на поверхности (111) InP методом химического осаждения из паровой фазы с использованием H_2S (водород служит газом-носителем) при температуре источника 700 °С и температуре подложки 620 °С, КПД элементов с просветляющим покрытием из SiO в условиях АМ2 равен 15 % (при отсутствии покрытия — 12,8 %) [43], $V_{oc}=0,79$ В, $J_{sc}=18,7$ мА/см^2 (без просветляющего покрытия — 16,0 мА/см^2) и FF=0,75. В легированных кадмием кристаллах InP концентрация дырок равна $\sim 2\cdot 10^{17}$ см$^{-3}$, а их подвижность ~ 80 см^2/(В·с). В пленках CdS концентрация электронов составляет $2\cdot 10^{18}...10^{19}$ см$^{-3}$ при их подвижности, изменяющейся в пределах 100...150 см^2/(В·с). Предварительные ускоренные ресурсные испытания монокристаллических солнечных элементов на основе InP — CdS показали, что негерметизированные элементы не подвержены воздействию окружающей среды и что их характеристики ухудшаются при температурах более 400 °С. При температуре 485 °С свойства высокопроводящих пленок CdS не изменяются в течение месяца.

Ито и Осава [44] сообщили о создании монокристаллических солнечных элементов на основе InP — CdS (без просветляющего покрытия) посредством нанесения слоя CdS на плоскость (111) InP методом химического осаждения из паровой фазы и о получении КПД 4,1 %. Низкая чувствительность элементов в длинноволновой области спектра, вероятно, связана с образованием на границе раздела слоя (обнаруженного с помощью электронно-зондового микроанализатора), состоящего из смеси InP и CdS.

Возможность получения высокоэффективных стабильных монокристаллических солнечных элементов на основе InP — CdS стимулировала исследования тонкопленочных элементов аналогичного типа, которые будут рассмотрены в следующих разделах.

7.6.1 Процесс изготовления

Для изготовления тонкопленочных солнечных элементов на основе *p*-InP — *n*-CdS применяют методы вакуумного испарения [45], химического осаждения из паровой фазы [43] и испарения в сочетании с химическим осаждением из паровой фазы [46, 47]. Элементы создают на подложках из молибдена [46, 47] и графита (без каких-либо покрытий [47] и со слоем GaAs *p*-типа проводимости толщиной 25 мкм, содержащим большое количество легирующей примеси — Zn [43]). Наиболее эффективные приборы [43] получают методом химического осаждения из паровой фазы при использовании графитовых подложек с покрытием из GaAs. Подложка из графита эффективно отводит ток от слоя GaAs, а на границе раздела GaAs и InP образуется омический контакт с низким переходным сопротивлением. Элементы, создаваемые на подложках из молибдена и графита без слоя GaAs, из-за низкого качества тыльного контакта имеют худшие характеристики [45, 47].

Процесс изготовления [43] обычных тонкопленочных солнечных элементов на основе InP — CdS с КПД, превышающим 5 %, включает нанесение на графитовую подложку со слоем GaAs методом химического осаждения из паровой фазы (с применением PCl_3) поликристаллического слоя InP толщиной 50 мкм [47], а затем пленки CdS (перенос H_2S осуществляется с помощью водорода). Согласно результатам измерений вольт-фарадных характеристик, концентрация легирующей примеси в *p*-InP равна $8{,}3 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$. В пленках CdS содержится значительно большее количество примеси ($\sim 10^{19}$ см$^{-3}$). Просветляющее покрытие из SiO получают посредством вакуумного испарения вещества при температуре подложки около 100 °С. Контакт к пленке CdS осуществляется с помощью индия, наносимого из расплава. Контактная сетка на основе In — Au обеспечивает довольно высокое значение коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики ($\sim$0,75).

При осаждении InP методом вакуумного испарения образующиеся пленки представляют собой смесь двух фаз — индия и фосфора. Пленки InP с размером зерен более 1 мкм [45], состоящие из одной фазы, могут быть получены при совместном испарении индия и фосфора из двух источников.

7.6.2 Фотоэлектрические характеристики

Тонкопленочные солнечные элементы на основе InP — CdS площадью 0,03 см^2, изготовляемые методом химического осаждения из паровой фазы [43], в условиях АМ2 обладают следующими характеристиками: V_{oc}=0,40...0,46 В, J_{sc}=13,3 мА/см^2 (у элементов с просветляющим покрытием из SiO J_{sc}=

$=15,4$ мА/см^2) и FF=0,68. Их КПД достигает 4,9 %, а при наличии просветляющего покрытия — 5,7 %. У элементов, создаваемых на молибденовых подложках с помощью химического осаждения InP из паровой фазы и вакуумного испарения CdS [46], в условиях AM1 КПД составляет 2,0 % при $V_{oc}=$ $=0,37$ В, $J_{sc}=18$ мА/см^2 и FF=0,30. Характеристики элементов в значительной степени зависят от температуры подложки в процессе осаждения CdS. Улучшению выходных параметров элементов способствует отжиг на воздухе при температуре 500 °С в течение 10 мин. Причиной получения низких значений FF является образование выпрямляющего контакта на границе раздела InP — Mo, что приводит к появлению на графике световой вольт-амперной характеристики точки перегиба. Солнечные элементы на основе InP — CdS, изготовляемые на молибденовых подложках исключительно методом вакуумного испарения [45], также обладают высоким последовательным сопротивлением; их КПД составляет 2,1 % при $V_{oc}=0,51$ В и FF=0,51. Более низкие значения FF (~0,31) элементов, создаваемых на графитовых подложках посредством химического осаждения из паровой фазы (InP) в сочетании с вакуумным испарением (CdS) [47], обусловлены худшими характеристиками тыльного контакта. Эти элементы в условиях AM1 имеют $\eta=2,8$ % и $V_{oc}=0,40$ В.

Шэй и др. [43] сообщают, что в условиях AM2 ток короткого замыкания тонкопленочных солнечных элементов лишь на 18 % ниже, чем у монокристаллических элементов, а абсолютные значения коэффициента собирания носителей заряда примерно одинаковы. Авторы приходят к выводу о том, что даже в тонкопленочных элементах рекомбинация носителей на границе раздела не оказывает существенного влияния на эффективность их собирания. Согласно оценкам, диффузионная длина неосновных носителей в слое InP тонкопленочных элементов составляет около 0,6 мкм. Спектральный диапазон чувствительности элементов выходит за границу, определяемую шириной запрещенной зоны массивных кристаллов InP, что свидетельствует о существовании хвостов энергетических зон в области границ зерен. При увеличении глубины проникновения хвостов состояний в запрещенную зону напряжение холостого хода понижается. По мнению авторов, наличие хвостов состояний, связанных с дефектами в области границ зерен, не оказывает отрицательного влияния на фототок, но из-за уменьшения напряжения КПД солнечных элементов снижается примерно в два раза. Полагают, что при повышении качества слоя InP КПД элементов увеличится.

Результаты, полученные Казмерски и др. [45], отличаются от рассмотренных ранее. Снижение чувствительности изготовленных авторами методом вакуумного испарения тонкопленоч-

ных солнечных элементов в коротковолновой области спектра вызвано поглощением излучения в слое CdS, тогда как положение границы чувствительности в длинноволновой области соответствует краю поглощения InP. Элементы не обладают чувствительностью к излучению с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны InP (см. рис. 7.3). Более низкие значения коэффициента собирания носителей заряда, чем у монокристаллических элементов, обусловливают меньший ток короткого замыкания. Пониженная эффективность собирания носителей связана с их рекомбинацией внутри пленки InP, содержащей большое количество дефектов, и на границах зерен. В тонкопленочных солнечных элементах, созданных Сайто и др. [46] на молибденовых подложках методом химического осаждения из паровой фазы (InP) в сочетании с вакуумным испарением (CdS), коэффициент собирания носителей в спектральном диапазоне от 0,6 до 0,7 мкм составляет около 0,7. Определенное авторами значение диффузионной длины электронов в пленках *p*-InP равно 0,2 мкм. Столь малая диффузионная длина носителей заряда и является причиной низких значений коэффициента собирания в длинноволновой области спектра (см. рис. 7.3).

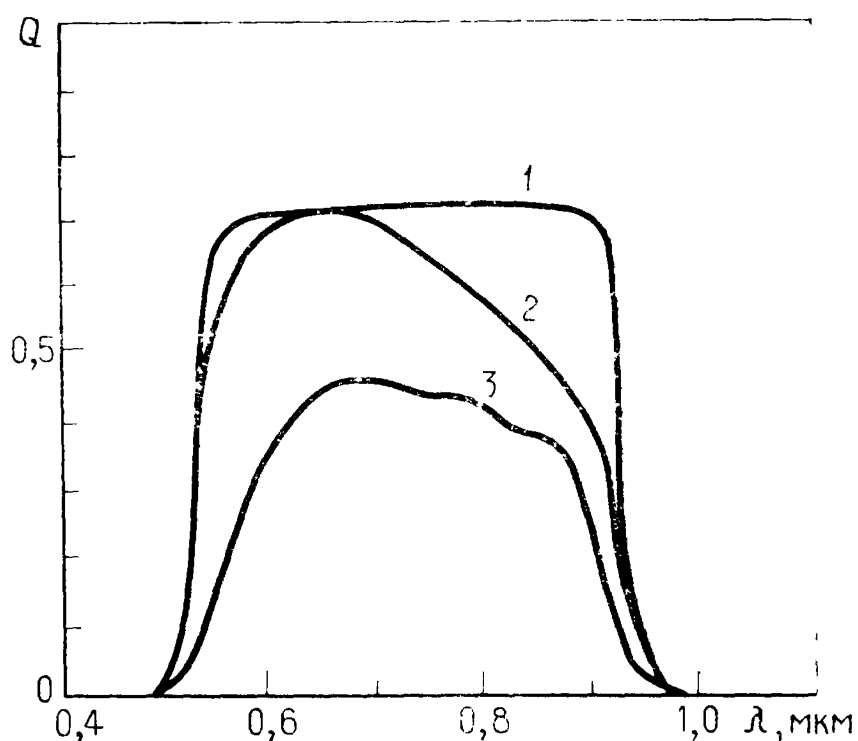


Рис. 7.3. Кривые зависимостей коэффициента собирания Q носителей заряда в тонкопленочных солнечных элементах на основе InP — CdS от длины волны света λ.

1 — монокристаллический элемент, изготовленный исключительно методом химического осаждения из паровой фазы [43]; *2* — слой InP нанесен методом химического осаждения из паровой фазы, слой CdS — с помощью вакуумного испарения [46]; *3* — слои InP и CdS получены методом вакуумного испарения [45].

Согласно данным Казмерски и др. [45], при отсутствии освещения зависимость тока от напряжения является экспоненциальной. Диодный коэффициент равен 2,34, что свидетельствует о существовании генерационно-рекомбинационного механизма протекания тока.

Сайто и др. [46] также изготовили на молибденовых подложках тонкопленочные солнечные элементы на основе слоев InP и Cu_xSe, получаемых методами химического осаждения из паровой фазы и вакуумного испарения соответственно. В условиях AM1 элементы имеют КПД 1,7 % при $V_{oc}=0,47$ В, $J_{sc}=11$ мА/см^2 и FF=0,34. При длине волны света 0,65 мкм коэффициент собирания носителей заряда равен 0,40. Анализ спектральной характеристики чувствительности показывает, что

вклад в фототок дают лишь те носители заряда, которые генерируются светом в обедненном слое.

7.7 Селенид меди и индия ($CuInSe_2$)

Селенид меди и индия обладает чрезвычайно благоприятными свойствами как материал для создания фотоэлектрических преобразователей с гетеропереходом. Поглощение света в этом полупроводнике сопровождается прямыми оптическими переходами, что позволяет ввести менее жесткие требования к величине диффузионной длины неосновных носителей заряда. $CuInSe_2$ легко получить в виде пленок как *n*-, так и *p*-типов проводимости, поэтому на основе данного материала могут быть созданы элементы с гомогенным и гетерогенным переходами. Ширина запрещенной зоны $CuInSe_2$ (1,04 эВ) близка к оптимальной для преобразования солнечного излучения в наземных условиях. Поскольку степень несоответствия параметров кристаллических решеток $CuInSe_2$ (структура халькопирита) и CdS (гексагональная структура) составляет лишь 1,2 %, $CuInSe_2$ и CdS образуют идеальный гетеропереход. Значения энергий сродства к электрону этих материалов приблизительно равны между собой, поэтому на границе раздела отсутствует пик в зоне проводимости.

Возможность получения высокоэффективных приборов на основе гетероперехода $CuInSe_2$ — CdS реализована при создании монокристаллических элементов [48—50]. При интенсивности излучения 92 мВт/см^2 КПД солнечных элементов площадью 0,79 мм^2 составляет 12 %, V_{oc}=0,5 В, J_{sc}=38 мА/см^2 и FF=0,60. При изготовлении элементов на химически полированную монокристаллическую подложку из *p*-$CuInSe_2$ наносят слой *n*-CdS толщиной 5...10 мкм с использованием коаксиального изотермического двухкамерного испарителя, содержащего Cd и S. Осаждение осуществляют со скоростью около 0,15 мкм/мин при температуре испарителя 350 °С и температуре подложки в пределах 130...210 °С. Просветляющим покрытием служит получаемый методом вакуумного испарения слой SiO. В интервале длин волн 0,55...1,25 мкм спектральное распределение коэффициента собирания однородно и его значения составляют 0,7...0,8. Границы спектрального диапазона чувствительности элементов в коротковолновой и длинноволновой областях соответствуют краям поглощения CdS и $CuInSe_2$. Солнечные элементы большей площади обладают пониженным КПД, поскольку из-за наличия микротрещин в кристаллах $CuInSe_2$ напряжение холостого хода уменьшается.

После того как были получены пленки селенида меди и индия [51, 52], появилась возможность создания исключительно

методом вакуумного испарения тонкопленочных солнечных элементов с гетеропереходом p-$CuInSe_2$ — n-CdS. Рассмотрим эти элементы более подробно.

7.7.1. Процесс изготовления

На основе p-$CuInSe_2$ — n-CdS создают тонкопленочные солнечные элементы на металлизированных подложках фронтально-барьерной (элемент освещается со стороны слоя $CuInSe_2$) или тыльно-барьерной (освещение со стороны CdS) конструкций [53]. При изготовлении фронтально-барьерного элемента слой CdS толщиной 6...8 мкм наносят методом вакуумного испарения на подложку, нагретую до температуры 500 К. Образец извлекают из вакуумной камеры, и поверхность CdS подвергают кратковременному травлению в 10 %-ном растворе HCl. Затем при температуре подложки 525 К с помощью вакуумного испарения (применяется испаритель, состоящий из двух лодочек, наполняемых $CuInSe_2$ и Se) выращивают тонкий (толщиной 0,25...0,5 мкм) слой p-$CuInSe_2$. Регулируя количество испаряемого селена, изменяют тип проводимости пленок. Травление в HCl необходимо для сенсибилизации структуры. Размер зерен в пленках обоих полупроводников составляет 0,8...1,2 мкм. Другой способ изготовления элементов заключается в том, что все входящие в их состав слои осаждают методом вакуумного испарения в едином цикле, без разгерметизации системы. При создании тыльно-барьерных элементов пленку p-$CuInSe_2$ наносят на подложку с покрытием из золота непосредственно перед получением слоя CdS (толщиной 5... ...6 мкм). Концентрация носителей заряда в пленках p-$CuInSe_2$ составляет $3 \cdot 10^{16} \ldots 4 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$. Преимущественное направление роста пленок совпадает с направлением <112>, при этом ось <221> структуры перпендикулярна плоскости подложки. Верхний сетчатый контакт создают из Al на поверхности CdS (в тыльно-барьерном элементе) или из пасты на основе Au и Ag — на поверхности $CuInSe_2$ (во фронтально-барьерном элементе). Готовые солнечные элементы отжигают при температуре 450 К и давлении ~13 Па в течение 15...20 мин. Их КПД не превышает 5,7 %.

Недавно Балдхаупт и др. [54] сообщили о создании тыльно-барьерных солнечных элементов (с просветляющим покрытием) площадью 1 $см^2$ на основе n-CdS — p-$CuInSe_2$ с переменным уровнем легирования, КПД которых в условиях AM1 достигает 9,53 %. Схема конструкции элемента такого типа изображена на рис. 7.4. На подложку из оксида алюминия, покрытую слоем молибдена, методом вакуумного испарения (с использованием трех источников — Cu, In и Se) наносят обогащенный медью слой $CuInSe_2$. При осаждении пленки

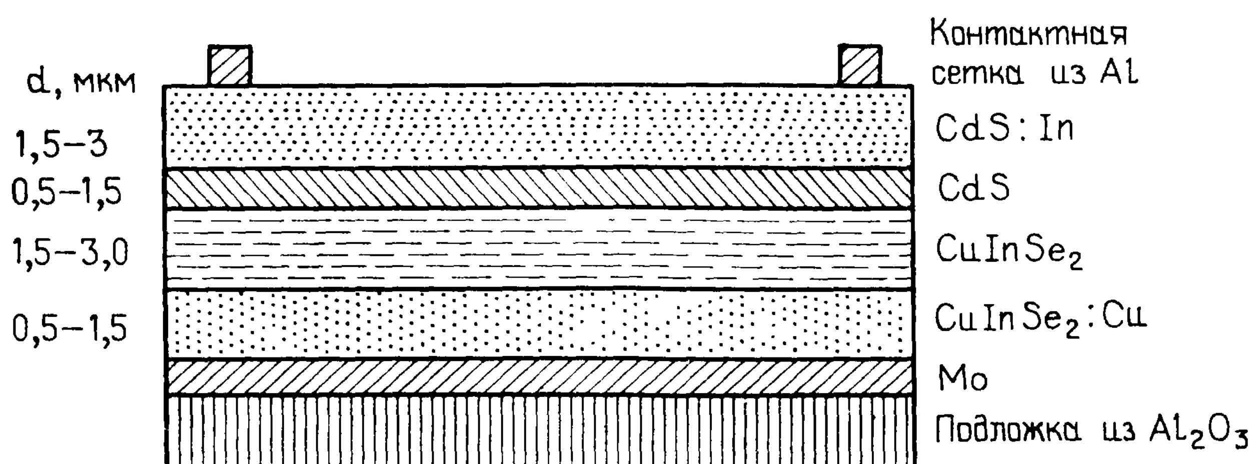


Рис. 7.4. Схема конструкции высокоэффективного тонкопленочного солнечного элемента на основе p-$CuInSe_2$—n-CdS с переменным уровнем легирования [54].

CdS легирующей примесью служит индий. Верхний контакт представляет собой алюминиевую сетку. В качестве просветляющего покрытия применяется пленка SiO_x. Термообработка элементов осуществляется при температуре 200 °С в атмосфере водорода и аргона.

Тонкопленочные солнечные элементы на основе $CuInSe_2$ — CdS изготовляют также и методом пульверизации с последующим пиролизом [55] или посредством ионного распыления в сочетании с вакуумным испарением [56]. КПД этих элементов, как правило, не превышает 2 %.

7.7.2 Фотоэлектрические характеристики

Вольт-амперная характеристика высокоэффективного тонкопленочного солнечного элемента тыльно-барьерной конструкции площадью 1 см^2 на основе p^+-$CuInSe_2$: Cu — p-$CuInSe_2$ — n-CdS — n^+-CdS : In с просветляющим покрытием показана на рис. 7.5. При освещении имитатором солнечного излучения, воспроизводящим условия АМ1 (интенсивность света — 101,5 мВт/см^2), солнечные элементы имеют следующие выходные параметры: при отсутствии просветляющего покрытия V_{oc} = 0,396 В, J_{sc} = 35 мА/см^2, FF = 0,64 и η = 8,72 %; при использовании просветляющего покрытия из SiO_x — V_{oc} = 0,396 В, J_{sc} = 39 мА/см^2, FF = 0,63 и η = 9,53 %.

Казмерски и др. [53] получили фронтально-барьерные элементы на основе $CuInSe_2$ — CdS (в едином технологическом цикле) с КПД 4,4 %. Солнечные элементы, у которых слой CdS подвергается химическому травлению, имеют более низкий КПД (2,46 %), вероятно, вследствие повышенного последовательного сопротивления, обусловленного загрязнением поверхности (и появлением на ней уровней энергетических состояний) в процессе травления и выдержки на воздухе. При интенсивности излучения 100 мВт/см^2 выходные параметры солнечных

элементов площадью 1,2 см² равны: $V_{oc}=0{,}41$ В, $J_{sc}=19{,}9$ мА/см² и FF=0,5 (при изготовлении в едином цикле) и $V_{oc}=0{,}34$ В, $J_{sc}=12$ мА/см² и FF=0,36 (при осуществлении травления слоя CdS). Тыльно-барьерные элементы обладают повышенной эффективностью (их КПД составляет 5,7 % при $V_{oc}=0{,}44$ В, $J_{sc}=22{,}5$ мА/см² и FF=0,59) благодаря более полному поглощению света при наличии окна из CdS и лучшим характеристикам перехода. Кроме того, как показывают результаты исследований (методом оже-спектроскопии) химического состава, элементы тыльно-барьерной конструкции имеют более резкий переход [57]. У элементов, подвергавшихся химическому травлению, на границе раздела обнаружен слой оксида.

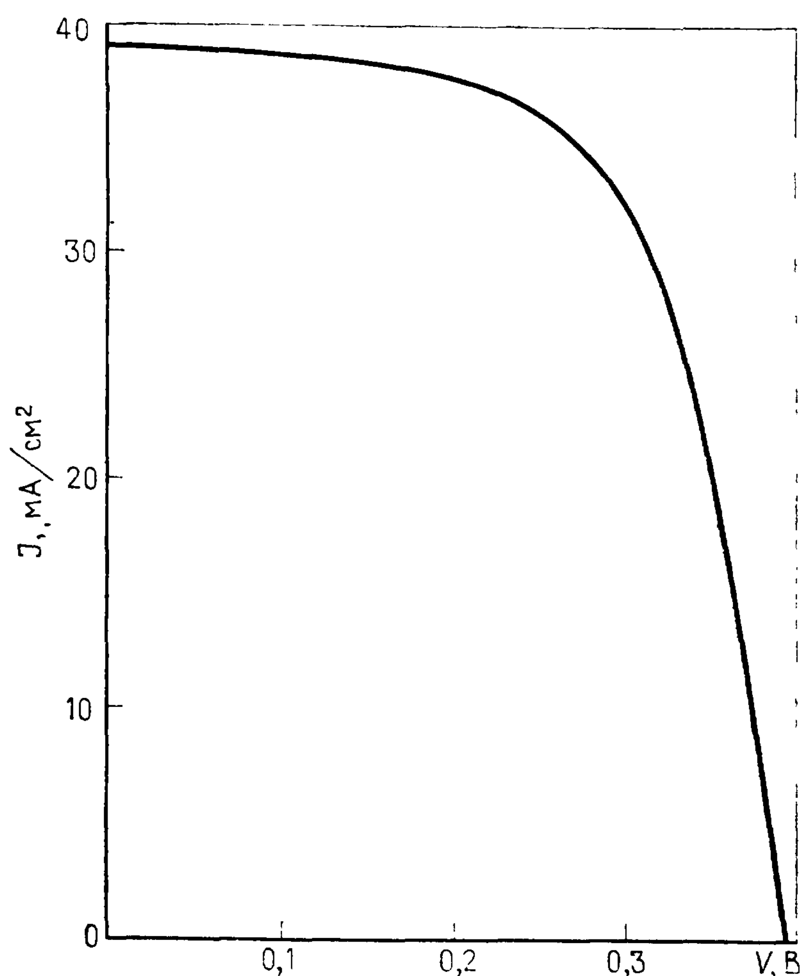


Рис. 7.5. Вольт-амперная характеристика тонкопленочного солнечного элемента на основе p-$CuInSe_2$ — n-CdS с переменным уровнем легирования, измеренная в условиях AM1 при интенсивности излучения 101,5 мВт/см² [54].

На рис. 7.6 изображена кривая спектральной зависимости коэффициента собирания носителей заряда в тонкопленочном солнечном элементе на основе $CuInSe_2$—CdS с переменным уровнем легирования, имеющем КПД 9,53 % [54]. Коэффициент собирания Q имеет высокие (более 0,85) и почти одинаковые значения в интервале длин волн $\lambda=0{,}60\ldots0{,}95$ мкм (вся область чувствительности элемента охватывает диапазон $\lambda=0{,}5\ldots1{,}1$ мкм). Спектральное распределение коэффициента собирания носителей в элементе с КПД 5,7 %, изготовленном Казмерски и др. [54], однородно при $\lambda=0{,}58\ldots1{,}3$ мкм, однако значения Q в этой области существенно ниже (0,50...0,55).

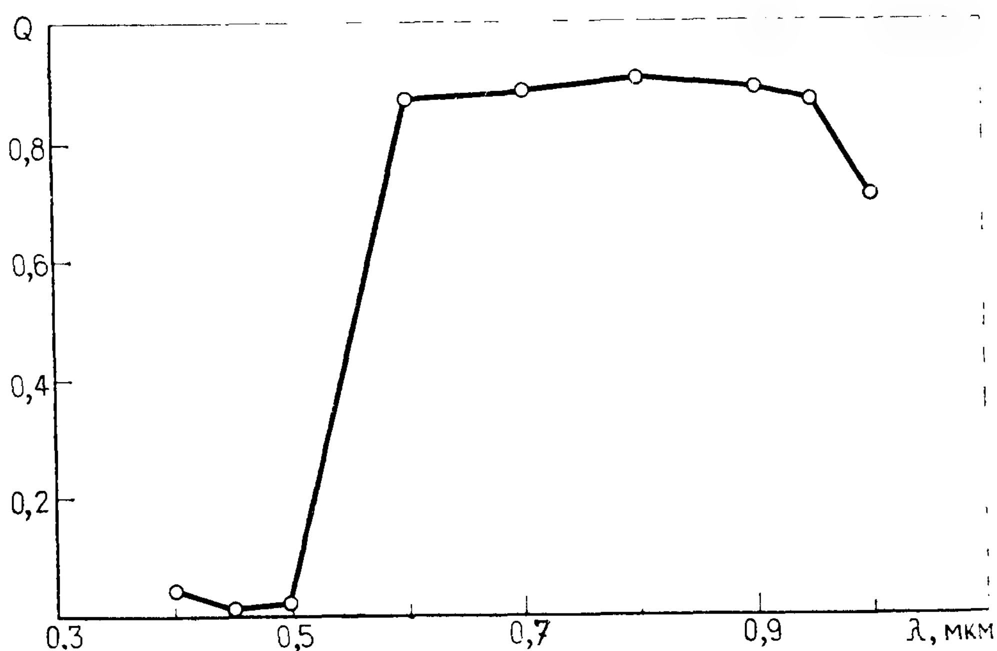


Рис. 7.6. Кривая спектральной зависимости коэффициента собирания Q носителей заряда в тонкопленочном солнечном элементе на основе $CuInSe_2$—CdS [54].

Балдхаупт и др. [54] подробно изучили влияние термообработки, осуществляемой при температуре 200 °С и различном составе атмосферы, на характеристики элементов. Авторы отмечают, что в результате отжига ток короткого замыкания возрастает независимо от состава окружающей среды, в то время как напряжение холостого хода и коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики увеличиваются при термообработке в смеси водорода с аргоном или на воздухе и понижаются при отжиге в чистом водороде или вакууме.

Казмерски и др. [57] исследовали методом оже-спектроскопии тонкопленочные солнечные элементы на основе $CuInSe_2$ — CdS, изготовленные в едином технологическом цикле и подвергнутые термообработке продолжительностью 2 ч при температуре 600 К. Авторы установили, что кадмий диффундирует из CdS в пленку трехкомпонентного соединения $CuInSe_2$. Энергия активации этого процесса равна 1,5 эВ, а коэффициент диффузии атомов кадмия составляет 10^{-6} см^2/с. При температурах, не превышающих 575 К, диффузия меди в CdS почти не наблюдается. Поскольку при низких температурах $CuInSe_2$ существует в виде единственной фазы, а атомы меди, находящиеся в кристаллической решетке халькопирита, прочно связаны с другими атомами, элементы на основе $CuInSe_2$ — CdS должны обладать большей стабильностью, чем приборы со структурой Cu_2S — CdS [53]. Всесторонних испытаний солнечных элементов на основе $CuInSe_2$ — CdS не проводилось, однако, учитывая, что за период, равный нескольким неделям, их напряжение холостого хода и ток короткого замыкания уменьшаются незначительно, можно предположить, что эти элементы относительно стабильны.

Свойства переходов в солнечных элементах на основе $CuInSe_2$ — CdS подробно не изучались. Согласно имеющимся данным [53], ток, проходящий в прямом направлении, связан с напряжением экспоненциальной зависимостью, а диодный коэффициент равен 1,9...2,1, что свидетельствует о преобладании рекомбинационно-генерационного механизма протекания тока. Балдхаупт и др. [54] выполнили анализ потерь энергии в высокоэффективных элементах с переменным уровнем легирования. Авторы установили, что последовательное сопротивление элементов составляет 1,2 Ом, шунтирующее сопротивление — 10^5 Ом, плотность обратного тока насыщения — $1{,}8 \cdot 10^{-7}$ А/см^2 и диодный коэффициент — 1,3. По их мнению, уменьшение последовательного сопротивления до 0,5 Ом позволит повысить КПД до 10,6 %. Исследована возможность создания солнечных элементов данного типа, содержащих слой ZnCdS вместо CdS. У тонкопленочных элементов со структурой $CuInSe_2$ — ZnCdS площадью 1 см^2 получен КПД 10 % [58].

В заключение следует отметить, что разработано несколько новых трех-, четырех- и пятикомпонентных соединений меди, предназначенных для изготовления солнечных элементов. Фотоэффект обнаружен в тонкопленочных структурах с гетеропереходами p-$CuInTe_2$ — n-CdS и p-$CuInS_2$ — n-CdS, созданных методом вакуумного испарения [45]. У элементов на основе $CuInS_2$ КПД достигает 2,55 %. Тонкопленочные солнечные элементы на основе CdS — $CuGaSe_{0,90}Te_{0,10}$ [56], полученные с помощью вакуумного испарения в сочетании с ионным распылением, имеют $V_{oc}=0{,}5$ В, $J_{sc}=0{,}9$ мА/см^2, FF=0,35 и $\eta=0{,}1$ %. При использовании крупнозернистых керамических пленок $V_{oc}=0{,}43$ В, $J_{sc}=26$ мА/см^2 и FF=0,40. Методом пульверизации с последующим пиролизом созданы четырех- и пятикомпонентные сплавы CuInSSe и CuAgInSSe, которые согласуются с CdS по параметрам кристаллических решеток и значениям ширины запрещенной зоны. Однако солнечные элементы на основе этих материалов еще не изготовлены.

7.8 Оксид меди (Cu_2O)

Оксид меди, имеющий «прямую» запрещенную зону шириной 1,95 эВ, вполне подходит для преобразования солнечного излучения. Элементы на основе Cu_2O обладают невысокой эффективностью, однако интерес к исследованию этого материала обусловлен чрезвычайно низкой стоимостью процесса его получения. Соответствующим образом ориентированные пленки Cu_2O могут быть выращены посредством нагрева медной подложки на воздухе при температуре 1050 °С. При этом на границе раздела Cu и Cu_2O образуется барьер Шоттки [59]. Изготовление тыльно-барьерного солнечного элемента (с барьером Шоттки) на основе Cu — Cu_2O завершается созданием омического контакта к пленке Cu_2O. Для получения фронтально-барьерного элемента поверхностный слой пленки Cu_2O восстанавливают, в результате чего образуется переход Cu — Cu_2O. Структура с барьером Шоттки образуется также и при нанесении на поверхность пленки Cu_2O слоя металла.

Олсен и Бохара [59] создавали тыльно-барьерные элементы на основе Cu — Cu_2O, помещая на несколько минут в печь с температурой 1050 °С очищенную медную подложку (для получения пленки Cu_2O), а затем резко охлаждая оксидированную пластину с помощью дистиллированной воды. Слой CuO, образующийся в процессе закалки, удалялся посредством травления в 20 %-ном растворе NaCN. Образцы промывались, и для создания омического контакта на поверхность Cu_2O из паровой фазы осаждались медь или никель.

Фронтально-барьерные элементы представляют собой по существу приборы со структурой металл — диэлектрик — полу-

проводник. Диодный коэффициент, найденный из вольт-амперных характеристик, оказывается величиной более двух. Значения диффузионного потенциала V_D, определяемые по результатам измерений вольт-фарадных характеристик, с достаточной степенью точности совпадают с расчетными значениями V_D для модели элемента со структурой металл — диэлектрик — полупроводник. Измерения вольт-амперных характеристик и фотоотклика показывают, что значения высоты барьера заключены в пределах 0,7...0,8 эВ. У элементов со слоем Cu_2O толщиной 161 и 37 мкм коэффициент собирания носителей при длине волны $\lambda=0{,}65$ мкм равен 0,25 и 0,65 соответственно. Основываясь на результатах расчета, Олсен и Бохара [59] приходят к выводу о том, что при оптимальной толщине слоя диэлектрика и малом последовательном сопротивлении элементов их КПД может превысить 10 %. В настоящее время лучшие элементы на основе Cu — Cu_2O при интенсивности излучения 100 мВт/см^2 имеют $V_{oc}=0{,}37$ В, $J_{sc}=7{,}7$ мА/см^2, FF=0,57 и $\eta=1{,}6\%$ [41].

7.9 Органические полупроводники

Органические полупроводники привлекают внимание вследствие низкой стоимости и возможности их получения в необходимом количестве при крупномасштабном производстве фотоэлектрических преобразователей. Однако в силу определенных свойств, присущих этим материалам, создаваемые на их основе солнечные элементы обладают очень низкой эффективностью. В одной из ранних работ, посвященных анализу КПД солнечных элементов на основе органических полупроводников, Фэнг [60] показал, что если один из двух контактов на поверхности органического полупроводника не будет обладать диодными характеристиками, то возможно получение КПД около 0,01 %. Гош и др. [61, 62] изучали фотоэлектрические и диодные характеристики солнечных элементов с барьером Шоттки на основе Al — Mg-фталоцианин — Ag и со структурой Al — тетрацен — Au. Авторы установили, что у элементов на основе фталоцианина магния ток короткого замыкания I_{sc} связан с интенсивностью излучения H зависимостью $I_{sc}\sim H^{0,5}$. Для напряжения холостого хода V_{oc} справедливо соотношение $V_{oc}\sim \ln H$, типичное для элементов с барьером Шоттки или p — n-переходом. Отмечается, что солнечные элементы имеют большое последовательное сопротивление. Диффузионная длина электронов, найденная с помощью спектральной характеристики чувствительности, равна $1{,}5\cdot 10^{-6}$ см. Чувствительность элементов зависит от направления падения света. Согласно результатам измерений вольт-фарадных ха-

рактеристик, диффузионный потенциал составляет 0,6 В, а ширина обедненного слоя — $2{,}5\cdot10^{-6}$ см. Коэффициент собирания фотогенерированных носителей равен $1{,}5\cdot10^{-3}$. Если свет с длиной волны 0,69 мкм поступает в элемент со стороны слоя алюминия, то КПД составляет около 0,01 %. В элементах на основе тетрацена [62] протекание тока при прямом напряжении смещения обусловлено процессами, происходящими в области пространственного заряда при участии дырок, инжектируемых из слоя Au. Установлено, что $I_{sc}\sim H^n$, где $n=0{,}6\ldots1$. Как и у элементов на основе фталоцианина магния, спектральная чувствительность элементов на основе тетрацена зависит от направления падения света.

У элементов со структурой Cr — хлорофилл *a* — Hg [63], при создании которых микрокристаллическая пленка хлорофилла *a* осаждается электролитическим методом, коэффициент выпрямления составляет 10^3. Прямая темновая вольт-амперная характеристика описывается уравнением Шокли, причем у элементов площадью 0,08 см^2 диодный коэффициент равен 1,6, а обратный ток насыщения — $2\cdot10^{-11}$ А. Измерения показывают, что КПД преобразования энергии излучения с длиной волны 0,745 мкм при мощности падающего светового потока $6\cdot10^{-5}$ Вт составляет 0,01 %. При таком уровне освещенности напряжение холостого хода элементов, равное 0,32 В, не зависит от интенсивности света H, тогда как ток короткого замыкания меняется по линейному закону при вариациях H. Коэффициент собирания носителей заряда в элементах этого типа составляет 0,007.

Солнечные элементы с барьером Шоттки на основе фталоцианина (в состав которого не входит металл), диспергированного в органическом связующем и заключенного между электродами из $SnO_2:Sb$ и Al [64], при низкой интенсивности излучения (0,06 Вт/м^2) с длиной волны 0,67 мкм имеют КПД более 6 %. Если экстраполировать зависимость КПД от интенсивности излучения к значению H света с длиной волны 0,67 мкм, содержащегося в солнечном спектре при максимально возможной общей интенсивности, составляющей $\sim$1400 Вт/м^2, то КПД уменьшится до 0,01 %. Это снижение эффективности элементов может быть связано с влиянием процессов, происходящих в области пространственного заряда. Напряжение холостого хода элементов данного типа достигает 1,1 В. Возможность улучшения их характеристик ограничена вследствие существования зависимости коэффициента собирания носителей от напряженности электрического поля в области пространственного заряда.

Морел и др. [65], используя органические полупроводники, изготовили существенно более эффективные солнечные элементы. При интенсивности излучения 78 мВт/см^2 КПД элементов площадью 1 см^2 на основе мероцианина составляет

Таблица 7.1. Фотоэлектрические
солнечных элементов на

ВИ — вакуумное испарение, ГТО — газотранспортное осаждение, ГТОКО — газотранспорт
ПП — пульверизация с последующим пиролизом, ТП — трафаретная печать, ХОПМОС —
осаждение из паровой фазы, ЭЛО — электролитическое осаждение.
БШ — барьер Шоттки, ГМП — гомогенный переход, ГТП — гетерогенный переход, ГТС
тура металл—диэлектрик—полупроводник, МОП — структура металл—оксид—полупровод

Материал фотоактивного слоя	Структура элемента	Тип элемента	Метод осаждения	Площадь элемента, см²	Интенсивность излучения, мВт/см²
GaAs	n^+-GaAs — p-GaAs — p^+-GaAs	ГМП	ХОПФ	0,51	—
	p-GaAs — n-GaAs	ГМП	ХОПФ	0,5	AM1
	p-GaAlAs — p-GaAs — n-GaAs	ГТС	ХОПМОС	0,29	128
	n-GaAs — n^+-GaAs — W (или графит)	БШ	ХОПФ	8	AM1
	GaAs — Mo	БШ	ХОПМОС	—	AM1
	n-GaAs — n^+-GaAs — Mo	БШ	ХОПМОС	—	AM1
	n-GaAs — n^+-GaAs — W — графит	МОП	ХОПФ	9	AM1
	n-GaAs — n^+-GaAs — графит	МОП	ХОПФ	9	AM1
	n-GaAs — n^+-GaAs — графит	МОП	ХОПФ	9	—
	GaAs — GaAs (монокристаллический)	ГМП	ХОПФ	0,4	—
CdTe	p-CdTe — n-CdTe	ГМП		—	77,2
	Металл — CdTe	БШ	ПП	0,034	—
	p-Cu_2Te — n-CdTe	ГТП	О — ГТО[1]	—	—
	p-Cu_xTe — n-CdTe	ГТП	ДИ	—	—
	p-CdTe — n-CdS	ГТП		—	50
	n-CdS — p-CdTe	ГТП	ТП	0,21	71
	n-CdS — p-CdTe	ГТП	ТП	10	71
	n-CdS — p-CdTe	ГТП	ГТО	—	—
CdSe	n-CdSe — p-CdTe (монокристаллический)	ГТП	ГТОКО	—	85
	n-CdSe — p-ZnTe (монокристаллический)	ГТП	ГТОКО	—	85
	Au — Sb_2Se_3 — n-CdSe	МДП	ВИ	—	AM1

[1] Первый из указанных методов осаждения относится к верхнему слою полупро

характеристики тонкопленочных
основе новых материалов.

ное осаждение в квазизамкнутом объеме, ДИ — дискретное испарение, О — окунание, химическое осаждение из паров металлорганических соединений, ХОПФ — химическое

— гетероструктура, МПМ — структура металл—полупроводник—металл, МДП — структник

V_{oc}, В	J_{sc}, мА/см^2	FF	η, %	Примечания	Литература
—	—	—	17	С просветляющим покрытием	[6]
0,91	10,3	0,82	15,3	Просветляющее покрытие из SiO — MgF_2	[6]
0,99	24,5	0,74	12,8	Без просветляющего покрытия	[11]
0,456	10,4	0,59	3		[9]
0,39	19	0,58	4,3		[13]
0,49	20,6	0,54	5,45	Без просветляющего покрытия	[14]
0,45 . . . 0,52	11 . . . 13,4	0,55 . . . 0,68	4,4	То же	[7, 10]
0,5	18	0,675	6,1	»	[7, 10]
0,56	22,7	0,67	8,5		[41]
0,92	22	0,73	15		[41]
0,75	9,8	0,63	6		[29]
0,36	13,4	0,42	2		[41]
0,5	—	0,45 . . . 0,6	6		[28]
0,6	—	—	4,1		[31]
0,5	15	0,45	5. . .6		[32]
0,67	14,2	0,58	8,2		[26]
0,73	11,4	0,51	6,3		[26]
—	—	—	10		Kodak (не опубликовано)
0,61	0,75	—	—		[25]
0,56	1,89	—	—		
0,55 . . . 0,6	20	0,4 . . . 0,5	>5		[36]

водника.

Материал фотоактивного слоя	Структура элемента	Тип элемента	Метод осаждения	Площадь элемента, см²	Интенсивность излучения, мВт/см²
$Cu_{2-x}Se$	p-$Cu_{2-x}Se$ — n-Si (монокристаллический)	ГТП	ВИ	—	75
	p-$Cu_{2-x}Se$ — n-CdS	ГТП	ВИ	—	AM1
	p-$Cu_{2-x}Se$ — n-CdS	ГТП	ВИ	—	AM1
$ZnIn_2Se_4$	n-CdS — p-$ZnIn_2Se_4$	ГТП	ВИ	—	AM1
Zn_3P_2	Mg — p-Zn_3P_2	БШ	ВИ	—	83
InP	p-InP — n-CdS	ГТП	ХОПФ	—	AM2
	p-InP — n-CdS	ГТП	ХОПФ	—	AM2
	p-InP — n-CdS — Mo	ГТП	ХОПФ—ВИ[1]	—	AM1
	p-InP — n-CdS — Mo	ГТП	ВИ	—	—
	p-InP — n-CdS — C	ГТП	ХОПФ—ВИ[1]	$0{,}52 \times \times 10^{-2}$	AM1
	n-InP — p-Cu_xSe — Mo	ГТП	ХОПФ—ВИ[1]		AM1
$CuInSe_2$	p^+-$CuInSe_2$: Cu — p-$CuInSe_2$ — n-CdS — n^+-CdS : In	ГТП	ВИ	1	101,5
	p^+-$CuInSe_2$: Cu — p-$CuInSe_2$ — n-CdS — n^+-CdS : In	ГТП	ВИ	1	AM1
	p-$CuInSe_2$ — n-CdS	ГТП	ВИ	1,2	AM1
	p-$CuInSe_2$ — n-CdS	ГТП	ВИ	1,2	AM1
	p-$CuInSe_2$ — n-CdS	ГТП	ВИ	1,2	AM1
	p-$CuInSe_2$ — n-ZnCdS	ГТП	ВИ	1	
Cu_2O	Cu — p-Cu_2O	БШ		—	AM1
Мероцианин				1	78
Хлорофилл a	Cr — хлорофилл a — Hg	МПМ	ЭЛО	0,08	—

[1] Первый из указанн[ых] методов осаждения относится к верхнему слою полупро

Продолжение

V_{oc}, В	J_{sc}, мА/см²	FF	η, %	Примечания	Литература
0,45	23	0,62 . . . 0,65	8,8		34]
0,3 . . . 0,45	2 . . .4,5	—	0,51		[35]
0,46	11,6	0,62	3,3		[41]
0,27	16	0,31	1,5		[37]
0,37	12	0,46	2,5		[41]
0,4 . . . 0,46	13,3	0,68	4,9	Без просветляющего покрытия	[43]
0,4 . . . 0,46	15,4	0,68	5,7	Просветляющее покрытие из SiO	[43]
0,37	18	0,30	2	С просветляющим покрытием	[46]
0,51	—	0,51	2,1		[45]
0,40	—	0,31	2,8		[47]
0,47	11	0,34	1,7		[46]
0,396	35	0,64	8,72	Без просветляющего покрытия	[54]
0,396	39	0,63	9,53	Просветляющее покрытие из SiO_x	[54]
0,41	19,9	0,50	4,4	Фронтально-барьерная конструкция; единый технологический цикл	[53]
0,34	12	0,36	2,46	Фронтально-барьерная конструкция; травление слоя CdS	[53]
0,44	22,5	0,59	5,7	Тыльно-барьерная конструкция	[53]
0,418	36,3	0,65	10		[58]
0,37	7,7	0,57	1,6		[41]
1,2	1,8	0,25	0,7		65]
0,32	—	—	—		[63]

водника.

0,7 %, V_{oc}=1,2 В, J_{sc}=1,8 мА/см^2 и FF=0,25. Коэффициент собирания носителей Q зависит от напряженности поля в области пространственного заряда и энергии падающего излучения. При высоких энергиях фотонов происходит почти полное собирание носителей, однако в области главного максимума кривой спектральной зависимости коэффициента собирания, расположенного в видимой части спектра, значение Q составляет около 0,35. Эти результаты относятся к элементам, имеющим полупрозрачный алюминиевый контакт с оптическим коэффициентом пропускания, равным 50 %. При наличии абсолютно прозрачного контакта можно ожидать повышения КПД до значений более 1 %.

7.10 Направления дальнейших исследований

Фотоэлектрические характеристики тонкопленочных солнечных элементов, рассмотренных в данной главе, суммированы в табл. 7.1.

Для получения достаточно высокого КПД у тонкопленочных солнечных элементов на основе InP, GaAs, Zn_3P_2, CdSe и $Cu_{2-x}Se$ потребуются новые разработки и исследования приборов, связанные с оптимизацией конструкции, совершенствованием технологического процесса (с целью создания высококачественных пленок с воспроизводимыми оптоэлектронными свойствами), анализом причин потерь энергии и устранением или ослаблением влияния факторов, вызывающих потери излучения и носителей заряда.

Что касается солнечных элементов на основе органических материалов, то необходимо изучить влияние на их характеристики состава и концентрации красителей, определить механизмы протекания тока, а также испытать различные типы конструкций для того, чтобы оценить возможность получения элементов с приемлемым КПД. В настоящее время эти элементы представляют лишь исследовательский интерес.

Используя тонкопленочные солнечные элементы со структурами CdTe — CdS и $CuInSe_2$ — CdS, уже сейчас можно создавать модули, сравнимые по выходным параметрам с тонкопленочными солнечными батареями на основе кремния или Cu_2S — CdS. Дальнейшее совершенствование процесса изготовления элементов на основе CdTe и $CuInSe_2$ обеспечит получение элементов большой площади с воспроизводимыми характеристиками при высоком выходе годной продукции. В производстве солнечных элементов на основе многокомпонентных соединений, таких, как $CuInSe_2$, следует более широко использовать метод пульверизации с последующим пиролизом. Необходимо проведение ускоренных ресурсных испытаний, результаты которых позволят прогнозировать стабильность элементов

на длительный период. Для тонкопленочных солнечных элементов должны быть разработаны защитные материалы и методы герметизации.

Наряду с уже изученными и исследуемыми в настоящее время фотоэлектрическими материалами существует много экзотических соединений, которые можно использовать для создания эффективных солнечных элементов. Суажит [66] разделил их на группы в соответствии с шириной запрещенной зоны и энергией сродства к электрону. Среди этих материалов можно отметить следующие (в скобках указаны значения ширины запрещенной зоны в эВ): β-Zn_4Sb_3 (1, 2), Cd_4Sb_3 (1,25), β-ZnP (1,33), $CdSiAs_2$ (1,55), $ZnSiAs_2$ (1,75), Bi_2S_3 (1,3), Sb_2S_3 (1,7), $PbSnS_2$ (1,05) и WSe_2 (1,35).

Глава 8
НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В РАЗРАБОТКЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

8.1 Введение

Наиболее важным показателем при оценке экономической эффективности конкретных фотоэлектрических систем преобразования энергии является величина затрат на получение 1 Вт пиковой мощности, вырабатываемой солнечными элементами. В предыдущих главах рассматривались различные тонкопленочные элементы, интерес к исследованию которых обусловлен их собственной низкой стоимостью. В последние годы в ряде лабораторий активно разрабатываются солнечные элементы нового типа, предназначенные для работы в условиях концентрированного светового потока. Солнечные элементы могут иметь высокую себестоимость, однако она компенсируется снижением затрат на получение 1 Вт пиковой мощности за счет увеличения выходной мощности элементов при использовании концентраторов солнечного излучения при условии, что стоимость оптической системы, концентрирующей излучение, и устройства слежения за Солнцем составляет незначительную часть общей стоимости системы.

Анализ распределения энергетических потерь в солнечных элементах обычного типа показывает, что суммарные потери, связанные с избыточной энергией фотонов и энергией фотонов, не обладающих способностью вызывать появление избыточных носителей заряда, составляют более половины энергии, падающей на элемент. Это означает, что обычные солнечные элементы с характерными для них большими потерями энергии непригодны для работы в условиях сильной освещенности, в частности, при интенсивности излучения, превышающей десятикратную (1 Вт/см^2). Помимо этого при сильной освещенности КПД преобразования энергии снижается под влиянием эффектов, наблюдающихся при высоком уровне инжекции носителей и высокой температуре. Решение указанных проблем потребовало разработки новых конструкций солнечных элементов, со-

хранящих высокий КПД при больших значениях коэффициента концентрации излучения и повышенных температурах.

Предельный КПД преобразования энергии солнечного излучения в полезную работу, определяемый законами термодинамики, равен 93 %. В последние годы появились солнечные элементы принципиально нового типа, в том числе многопереходные элементы на основе нескольких полупроводниковых материалов, образующих каскадную систему, КПД которых достигает 40 %, что значительно выше предельного теоретического КПД обычных солнечных элементов с гомогенным или гетерогенным переходом и барьером Шоттки, имеющих фотоактивный слой из полупроводникового материала одного вида или единственный переход.

Вопросы, рассматриваемые в данной главе, разбиты на три группы. В разд. 8.2 перечислены эффекты, влияющие на работу солнечных элементов при высокой интенсивности излучения. В разд. 8.3 рассмотрены новые конструкции обычных солнечных элементов с фотоактивным слоем из материала одного вида, характеристики которых приближаются к предельным теоретическим. Наконец, в разд. 8.4 обсуждаются каскадные солнечные элементы, обладающие сверхвысоким КПД.

8.2. Эффекты, вызываемые высоким уровнем интенсивности излучения

В солнечном элементе с идеальной диодной характеристикой, у которого ток насыщения I_s значительно меньше фототока I_L, последовательное сопротивление пренебрежимо мало и шунтирующее сопротивление стремится к бесконечности, ток короткого замыкания $I_{sc} \sim H$, а напряжение холостого хода $V_{oc} \sim \ln H$, где H — интенсивность падающего излучения. Если предположить, что при увеличении H коэффициент заполнения FF вольт-амперной характеристики остается постоянным, то в идеальном случае повышение КПД при возрастании интенсивности излучения прямо пропорционально увеличению фото-э. д. с. Однако известно, что в условиях низкого уровня инжекции фото-э. д. с., насыщаясь, приближается к значению диффузионного потенциала V_D [1]. Следовательно, КПД не может увеличиваться неограниченно. Кроме того, поскольку удельное сопротивление базовой области большинства солнечных элементов выше удельного сопротивления легированного слоя, условия высокого уровня инжекции будут благоприятны для собирания носителей в базе до тех пор, пока V_{oc} не достигнет значения V_D. Из условия сохранения электрической нейтральности базовой области следует, что более высокой концентрации основных носителей должно соответствовать новое зна-

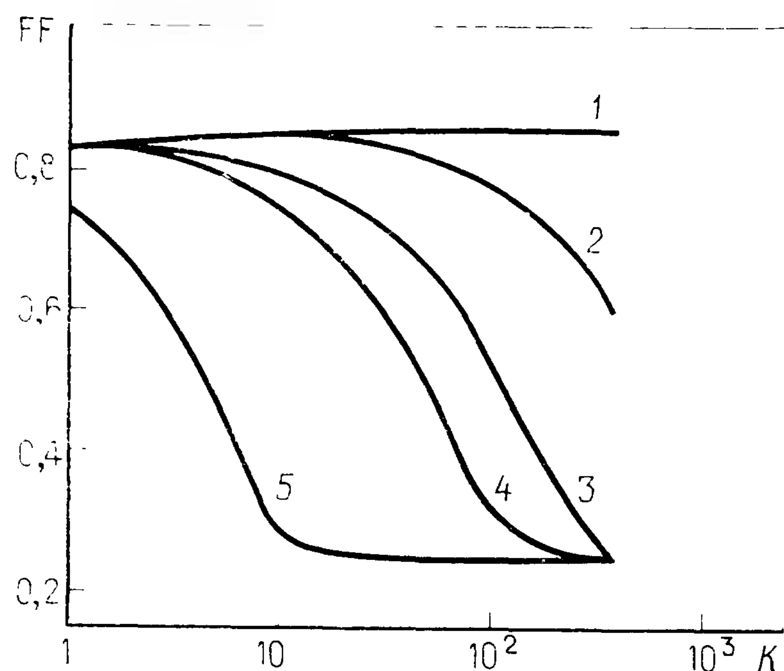


Рис. 8.1. Расчетные зависимости коэффициента заполнения FF вольт-амперной характеристики кремниевого элемента от коэффициента концентрации K солнечного излучения при различных значениях последовательного сопротивления [4]. *1* — 0 Ом, *2* — 0,01 Ом, *3* — 0,05 Ом, *4* — 0,1 Ом, *5* — 1,0 Ом; диодный коэффициент $n=1{,}5$, плотность темнового тока насыщения $J_S = 3{,}3 \times 10^{-12}$ А/см², $T = 300$ К, площадь элемента — 1 см²; фототок пропорционален коэффициенту концентрации излучения.

чение концентрации неосновных носителей. Это приводит к изгибу квазиуровней Ферми в базе и падению напряжения в этой области даже в режиме холостого хода, в результате чего значение фото-э.д.с. не достигает V_D [2]. Далее, при высоком уровне инжекции уравнение вольт-амперной характеристики принимает вид $I=I_s\exp(qV/2kT)$. В этом случае темновой ток насыщения выше, чем в условиях низкого уровня инжекции [3]. Следствием увеличения I_s является уменьшение FF.

В реальных солнечных элементах наличие конечного последовательного сопротивления приводит к снижению КПД (в силу уменьшения FF) даже при такой интенсивности излучения, когда условия высокого уровня инжекции еще не выполняются. Последовательное сопротивление оказывает отрицательное влияние на характеристики солнечных элементов и при обычной интенсивности излучения, а при использовании концентрированного света это влияние становится чрезвычайно сильным. Палфри [4] рассчитал зависимость FF от коэффициента концентрации излучения для кремниевых солнечных элементов при различных значениях последовательного сопротивления (см. рис. 8.1) и показал, что при 100-кратной интенсивности излучения характеристики элементов будут удовлетворительными, если их последовательное сопротивление не превышает нескольких сотых долей ома. У солнечных элементов, генерирующих небольшой фототок, например элементов из GaAs, допустимым является несколько более высокое последовательное сопротивление.

Обычно считают, что при повышении интенсивности падающего излучения фототок возрастает по линейному закону. Даривал и др. [5] высказали предположение, что при сильной освещенности фототок насыщается на уровне значения $\sim V_D/R_s$, где R_s — последовательное сопротивление. Хотя этот эффект в некоторой степени может компенсировать снижение FF, КПД преобразования энергии не будет повышаться вследствии уменьшения фототока. Кроме того, увеличение концент-

рации основных носителей в условиях высокого уровня инжекции приведет к модуляции удельного сопротивления полупроводника. В результате при возрастании мощности падающего излучения последовательное сопротивление элемента будет уменьшаться, что также снизит потери FF. Однако вследствие роста темнового тока понизится V_{oc} и КПД не увеличится, хотя его снижение при повышении интенсивности излучения будет менее быстрым, чем в условиях низкого уровня инжекции. Кроме того, при низком уровне инжекции солнечные элементы, вероятно, будут обладать более высоким начальным значением КПД. Для того чтобы усилить положительное влияние модуляции проводимости и высокого начального значения V_{oc}, Фоссум и Бургес [6] предложили создавать в некоторых видах элементов изотипный тыльный барьер. Следует заметить, что малая диффузионная длина неосновных носителей не позволяет использовать тыльный барьер в солнечных элементах на основе арсенида галлия. Однако, поскольку концентрация легирующих примесей в солнечных элементах из GaAs выше, чем в кремниевых элементах, эффекты, связанные с высоким уровнем инжекции, проявляются в GaAs только при очень сильной концентрации излучения.

Максимальный КПД любого солнечного элемента с одним переходом составляет около 25 %. Отсюда следует, что при высоких коэффициентах концентрации излучения в солнечных элементах выделяется большое количество тепловой энергии, и если охлаждение элементов не предусмотрено, то их рабочая температура возрастает. Значительное повышение температуры влияет на свойства неосновных носителей и собственную концентрацию носителей в элементе, а также, хотя и в меньшей степени, на процесс поглощения фотонов вследствие изменения ширины запрещенной зоны. При повышении температуры подвижность неосновных носителей в Si несколько уменьшается, а в GaAs (при типичных уровнях легирования) меняется очень слабо, поэтому коэффициент диффузии неосновных носителей в Si почти не зависит от температуры, а в GaAs монотонно растет при повышении температуры. В результате диффузионная длина неосновных носителей увеличивается при возрастании температуры (особенно ярко это проявляется в GaAs), так как вследствие повышения тепловой скорости носителей увеличивается их время жизни. Таким образом, возрастание тока короткого замыкания при повышении температуры является следствием увеличения диффузионной длины неосновных носителей. Что касается напряжения холостого хода, которое, как полагают, должно повышаться при увеличении тока короткого замыкания, то оно сильно зависит от собственной концентрации носителей n_i, изменяющейся экспоненциально при вариациях температуры.

Таблица 8.1. Расчетные характеристики солнечных элементов n^+—p- и n^+—p — p^+-типов на основе Si с удельным сопротивлением 10 Ом·см при коэффициентах концентрации излучения K = 1 и 40 (условия АМО) и температурах 27 °С и 100 °С [4]

T, °С	K	Наличие изотипного тыльного барьера	J_{sc}, мА см²	V_0 В	FF	КПД, %
27	1	Нет	49,9	0,541	0,808	16,1
27	1	Есть	52,0	0,606	0,809	18,8
27	40	Нет	2130,0	0,605	0,715	17,0
27	40	Есть	2130,0	0,721	0,755	21,4
100	1	Нет	50,4	0,350	0,702	9,2
100	1	Есть	52,6	0,438	0,717	12,2
100	40	Нет	2110,0	0,432	0,625	10,5
100	40	Есть	2110,0	0,580	0,714	16,1

Токи насыщения пропорциональны n_i^2 и n_i, если механизмы их протекания обусловлены соответственно диффузионным и генерационно-рекомбинационным процессами. Следовательно, в случае реализации этих процессов V_{oc} и FF будут понижаться при возрастании температуры. Далее, небольшое сужение запрещенной зоны при повышении температуры также должно вызвать увеличение темнового тока насыщения и тем самым свести к минимуму положительный эффект увеличения коэффициента поглощения света в длинноволновой области спектра.

В итоге КПД преобразования уменьшается, если рабочая температура элементов значительно превышает комнатную. Поскольку снижение V_{oc}, по-видимому, является основной причиной падения КПД при высоких температурах, необходимы высокие начальные значения V_{oc}. Как видно из табл. 8.1, создание изотипного тыльного барьера является эффективным способом повышения КПД солнечных элементов при больших температурах. Улучшение характеристик обусловлено как увеличением диффузионной длины неосновных носителей, так и снижением темнового тока под влиянием тыльного барьера. Более того, температурный коэффициент той составляющей выходного напряжения, которая определяется p—p^+-переходом, положителен. Благодаря этому уменьшение V_{oc} при возрастании температуры становится менее значительным.

Солнечные элементы на основе арсенида галлия превосходят по стабильности кремниевые элементы в условиях высокой температуры. Повышенные значения V_{oc} и более слабую температурную зависимость V_{oc} обеспечивают бóльшая ширина запрещенной зоны GaAs и преобладание генерационно-рекомбинационного механизма протекания темнового тока. Кроме того, из-за меньшей диффузионной длины неосновных носите-

лей в GaAs повышение дебаевской длины L_D при возрастании температуры приводит к более существенному увеличению J_{sc}, чем в элементах из Si. Так как GaAs имеет высокий коэффициент поглощения света, сужение запрещенной зоны при повышении температуры может привести к уменьшению доли полезно используемых высокоэнергетичных фотонов. Однако влияние этого эффекта в некоторой степени может быть ослаблено при создании мелкозалегающего перехода.

Солнечные элементы на основе GaAs, применяемые в условиях сильной освещенности, имеют высокопроводящий слой $Ga_{1-x}Al_xAs$, который способствует снижению скорости поверхностной рекомбинации. Толщина поверхностного слоя составляет 0,3...5 мкм, а параметр x, определяющий его состав, приблизительно равен 0,8. В качестве просветляющих покрытий используются пленки TiO_2 [7] или Si_3N_4 [8]. При наличии сетчатого контакта (затеняющего 10 % поверхности) последовательное сопротивление элемента диаметром 1,27 см может быть уменьшено до 0,027 Ом. При температуре 200 °С и коэффициенте концентрации, равном 312, КПД элементов составляет 14 % [8]. При комнатной температуре и $K = 10$ и 1735 КПД составляет соответственно 23 и 19,1 % [8].

Кремниевые солнечные элементы в отличие от элементов с гетероструктурой не имеют высокопроводящего поверхностного слоя, поэтому снижение последовательного сопротивления, необходимое для обеспечения возможности их работы в условиях концентрированного излучения, достигается путем усовершенствования контактной сетки. В солнечных элементах применяются сетки различной конструкции [6, 9]. С их помощью можно свести к минимуму потери мощности при 100-кратной интенсивности излучения. В настоящее время кремниевые солнечные элементы с изотипным тыльным барьером имеют КПД 15,5 % [9] и 12,2 % [6] при коэффициентах концентрации 23 и 60 соответственно. Приведенные данные отвечают рабочим температурам 20 и 30 °С. КПД элементов малой площади (0,16×0,16 см^2) с $p^+ - n - n^+$-структурой [10] и удельным сопротивлением базовой области, равным 30 Ом·см, при 120-кратной интенсивности излучения составляет 8 %. Толщина базовой области этих элементов равна 50 мкм; предполагают, что при увеличении поглощательной способности за счет утолщения базы выходные характеристики элементов несколько улучшатся [1].

---

[1] Значение КПД монокристаллических солнечных элементов малой толщины в настоящее время резко увеличено: за счет текстурированной внешней поверхности и зеркального отражающего слоя с тыльной стороны КПД элементов даже при толщине базовой области 30...50 мкм составляет 12...14 % при солнечном спектре, соответствующем условиям АМ0. — *Прим ред.*

8.3 Новые конструкции обычных солнечных элементов

8.3.1 Многопереходные солнечные элементы с фотоактивным слоем из материала одного вида

Исследования многопереходных кремниевых солнечных элементов связаны с изучением возможности их применения при высоких коэффициентах концентрации излучения [11—14]. Наиболее эффективной является конструкция элементов на основе материала с высоким временем жизни неосновных носителей, в которой используются тыльные контакты типа «гребенка в гребенке» и прозрачный слой SiO_2 на освещаемой поверхности, снижающий скорость поверхностной рекомбинации носителей. Разделение носителей происходит на тыльной поверхности. Высокое удельное сопротивление материала базовой области способствует модуляции проводимости; при этом получают последовательное сопротивление элемента ~0,022 Ом [15]. Сообщается, что при температуре 15 °C и 220-кратной интенсивности излучения КПД составляет 16,5 %.

Недавно Чеппелом [16] предложен усовершенствованный многопереходный солнечный элемент с канавками V-образной формы. Все единичные элементы такого многопереходного солнечного элемента формируют одновременно на одной пластине кремния с помощью химического травления. На рис. 8.2 представлено схематическое изображение солнечного элемента, который состоит из нескольких единичных элементов $p^+ — i — n^+$-типа, соединенных последовательно. Единичные элементы трапецевидной формы получают посредством анизотропного травления поверхности кремниевой пластины с ориентацией ⟨100⟩ через отверстия в слое термического окисла SiO_2. В процессе изготовления многопереходных элементов требуется лишь однократное нанесение фоторезиста — для разметки поверхности слоя SiO_2, служащего маской при травлении V-образных канавок; p^+- и n^+-области переходов создают методом ионной имплантации. При этом внедрение атомов легирующих примесей осуществляют под таким углом, что n^+- и p^+-области формируются одновременно. Полученную структуру подвергают термообработке, необходимой для перевода внедренных примесных атомов в электроактивное состояние и для устранения дефектов, образовавшихся в процессе имплантации. Металлический слой, осаждаемый вакуумным испарением, соединяет единичные элементы электрически последовательно. При получении V-образных канавок происходит подтравливание краев полос, на которых в соответствии с намеченным техникой фотолитографии рисунком сохраняется окисный слой; низкое качество металлического покрытия на краях этих полос предотвращает

закорачивание n^+- и p^+-областей одного и того же элемента. Узкие полосы с плоской поверхностью благодаря наличию на ней окисного слоя защищены от проникновения легирующих примесей в процессе ионной имплантации. Металлический слой, осажденный на поверхность окисла, служит отражающим оптическим покрытием, способствующим увеличению поглощательной способности элементов. На плоской поверхности кремниевой пластины крепится подложка из стекла марки Corning 7070. Солнечный элемент освещается со стороны стеклянной подложки.

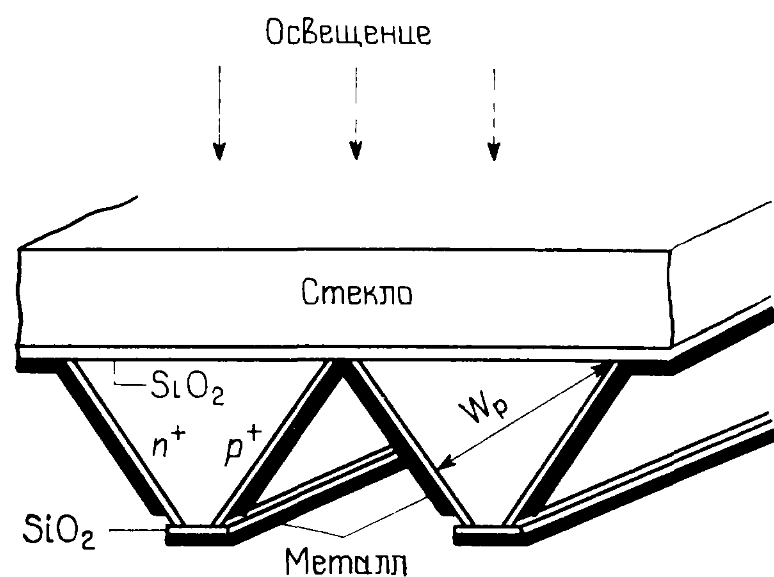


Рис. 8.2. Схема конструкции многопереходного солнечного элемента с V-образными канавками [16].

В многопереходных солнечных элементах данного типа основная часть носителей генерируется вблизи освещаемой поверхности. Однако носители могут перемещаться не только параллельно этой поверхности. Максимальное расстояние, которое им необходимо преодолеть для достижения перехода, равно W_p. Часть носителей генерируется более глубоко под освещаемой поверхностью и, следовательно, ближе к переходу. Кроме того, за счет многократного внутреннего отражения света от тыльных и боковых участков поверхности, покрытых слоем металла, обеспечивается более высокий общий коэффициент собирания носителей, чем у обычного планарного солнечного элемента, толщина которого равна высоте трапецевидных элементов. Общий коэффициент собирания определяется здесь как отношение количества поглощенных фотонов к количеству фотонов, прошедших в элемент. Таким образом, эффективная оптическая толщина многопереходного солнечного элемента во много раз превышает его реальную толщину. Согласно расчетам [16], при высоте единичных элементов, равной 50 мкм, средняя эффективная оптическая толщина составляет 267 мкм, что соответствует общему коэффициенту собирания более 93 %. При использовании тонких слоев кремния высокие значения общего коэффициента собирания обеспечивают получение высокого фототока даже при недостаточно большом времени жизни носителей.

Внутренний коэффициент собирания[1)] многопереходных солнечных элементов, представляющий собой отношение числа электронно-дырочных пар, разделенных переходом, к числу

[1)] В некоторых работах этот физический термин определяется как коэффициент разделения. — *Прим. ред.*

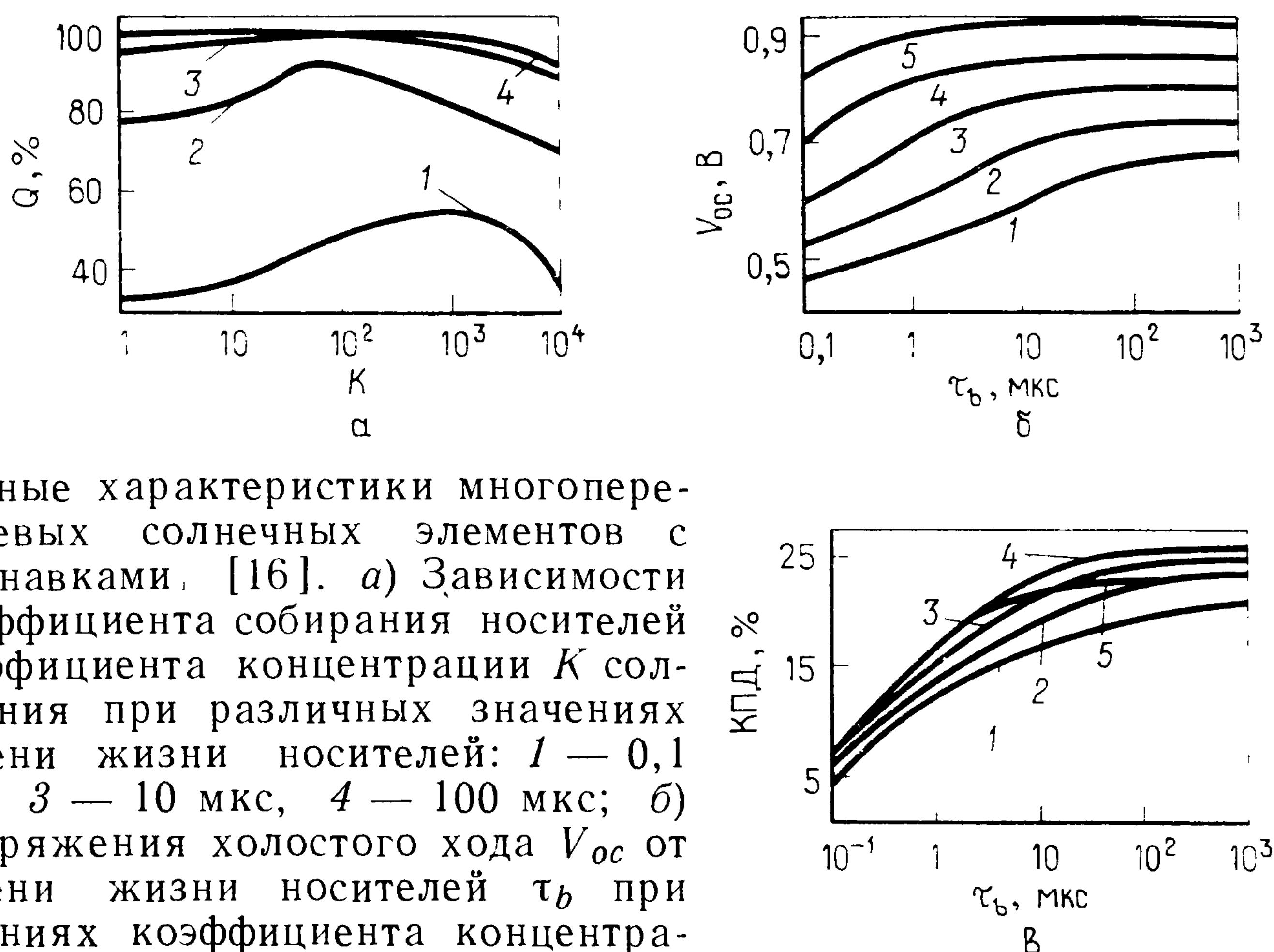


Рис. 8.3. Расчетные характеристики многопереходных кремниевых солнечных элементов с V-образными канавками [16]. *а*) Зависимости внутреннего коэффициента собирания носителей заряда Q от коэффициента концентрации K солнечного излучения при различных значениях объемного времени жизни носителей: *1* — 0,1 мкс, *2* — 1 мкс, *3* — 10 мкс, *4* — 100 мкс; *б*) Зависимости напряжения холостого хода V_{oc} от объемного времени жизни носителей τ_b при различных значениях коэффициента концентрации излучения: *1* — 1, *2* — 10, *3* — 10^2, *4* — 10^3, *5* — 10^4; *в*) Зависимости КПД от объемного времени жизни носителей τ_b при различных значениях коэффициента концентрации излучения: *1* — 1, *2* — 10, *3* — 10^2, *4* — 10^3, *5* — 10^4.

генерированных пар, определяется главным образом скоростью объемной рекомбинации носителей. Результаты расчета зависимости внутреннего коэффициента собирания от коэффициента концентрации солнечного излучения показаны на рис. 8.3, *а*. В многопереходном солнечном элементе при объемном времени жизни носителей менее 10 мкс и коэффициентах концентрации излучения в диапазоне $1 \ldots 10^3$ может быть получен внутренний коэффициент собирания, равный 95 %. Для достижения сравнимых значений внутреннего коэффициента собирания в солнечном элементе с контактами типа «гребенка в гребенке», имеющем толщину 100 мкм, необходимо, чтобы время жизни носителей составляло 90 мкс. Следует отметить, что наблюдаемое увеличение внутреннего коэффициента собирания при повышении коэффициента концентрации излучения может быть вызвано действием электрического поля, связанного со значительным падением напряжения внутри элемента при высоких плотностях тока. Снижение внутреннего коэффициента собирания при еще более высоких интенсивностях излучения является результатом уменьшения диффузионной длины вследствие рассеяния носителей на носителях, а также ослабления влияния электрического поля при наличии модуляции проводимости и уменьшении подвижности носителей [16].

Для многопереходных солнечных элементов с V-образными канавками характерно более высокое отношение площади освещаемой поверхности к объему по сравнению с планарными

элементами, поэтому в многопереходных элементах фотогенерированные носители сосредоточены в относительно меньшем объеме, что обусловливает более высокую концентрацию избыточных носителей и соответственно повышенные значения V_{oc}. Многопереходный кремниевый солнечный элемент толщиной 50 мкм с окисленными участками тыльной поверхности шириной 10 мкм имеет эффективную оптическую толщину 267 мкм при отношении площади освещаемой поверхности к объему, в 10 раз более высоком, чем у планарного элемента толщиной 267 мкм. Вследствие этого при объемном времени жизни носителей 100 мкс V_{oc} многопереходного элемента превышает V_{oc} планарного элемента на 73 мВ при коэффициенте концентрации излучения $K=1$, на 51 мВ при $K=10$, на 31 мВ при $K=10^2$, на 30 мВ при $K=10^3$ и $K=10^4$. Расчетные зависимости V_{oc} многопереходного солнечного элемента при $K=1...10^4$ от объемного времени жизни носителей представлены на рис. 8.3, *б*.

Результаты расчета [16] показывают, что при объемном времени жизни носителей, превышающем 50 мкс, и коэффициентах концентрации излучения $1...10^3$ значения коэффициента заполнения FF вольт-амперной характеристики могут составить 0,8 и выше. При времени жизни 50 мкс и 300-кратной концентрации излучения FF=0,81. Благодаря малым размерам единичных элементов и значительной модуляции проводимости в базовой области многопереходных солнечных элементов в условиях сильной освещенности омические потери мощности на внутреннем последовательном сопротивлении при коэффициентах концентрации излучения вплоть до 10^3 оказываются довольно низкими. Однако при коэффициенте концентрации, равном 10^4, потери мощности становятся существенными, а значение FF снижается до 0,74 при объемном времени жизни носителей, равном или несколько превышающем 10 мкс.

На рис. 8.3, *в* приведены зависимости КПД оптимизированного многопереходного солнечного элемента с V-образными канавками от объемного времени жизни носителей при комнатной температуре и различных коэффициентах концентрации излучения. Вследствие повышения напряжения холостого хода с ростом интенсивности излучения значения объемного времени жизни, обеспечивающие высокий КПД, уменьшаются по мере увеличения коэффициента концентрации. Для получения КПД, равного 20 %, при $K=1$ необходимо время жизни 229 мкс, а при $K=100$—5 мкс.

Многопереходные кремниевые солнечные элементы, состоящие из 43 последовательно соединенных единичных элементов, при $K=300$ и температуре 300 К имеют $V_{oc}=30{,}2$ В, $I_{sc}=44{,}3$ мА, FF=0,63, что обеспечивает КПД 12,2 %, значительно отличающийся от ожидавшегося значения 24,5 %. Причиной

низкого коэффициента заполнения является малое объемное время жизни носителей (0,8 мкс). Расчетное значение КПД, равное 24,5 %, получено в предположении, что объемное время жизни носителей составляет 50 мкс и просветляющее покрытие снижает потери излучения на отражение до 7 % (наблюдаемые же потери этого вида достигают 23 %).

Как следует из проведенного анализа, многопереходные кремниевые солнечные элементы обладают перед обычными элементами рядом преимуществ, благодаря которым их можно применять в условиях концентрированного излучения. К этим преимуществам относятся: 1) возможность достижения КПД более 20 % при использовании известной технологии изготовления; 2) высокий внутренний коэффициент собирания носителей (>95 %) при не очень жестких требованиях к объемному времени жизни носителей; 3) более высокое напряжение холостого хода, чем у планарных элементов эквивалентной оптической толщины; 4) очень низкое последовательное сопротивление, обеспечивающее эффективную работу элементов при коэффициентах концентрации излучения, превышающих 10^3; 5) отсутствие контактной сетки на освещаемой поверхности; 6) высокая устойчивость к воздействию внешней среды благодаря защитным свойствам стеклянного покрытия на лицевой поверхности; 7) относительно простая технология изготовления.

8.3.2 Изменение спектрального состава излучения с помощью люминофоров

Путем изменения с помощью люминофоров спектрального состава поступающего солнечного излучения можно повысить спектральную чувствительность некоторых типов солнечных элементов и увеличить их КПД в условиях АМ0 на 0,5...2 % [17]. Рассмотрим эффект изменения спектрального состава излучения и его влияние на характеристики элементов.

Слой органолюминофора, люминесцирующего стекла или кристаллофосфóра наносят на освещаемую поверхность солнечного элемента, как показано на рис. 8.4. Коротковолновое излучение, поглощенное люминофором, переизлучается в виде света с большей длиной волны. С помощью таких материалов можно повысить чувствительность к коротковолновому излучению элементов, которые имеют высокий коэффициент собирания носителей в длинноволновой части спектра и низкий — в области коротких длин волн (низкую чувствительность в синей области спектра).

Наиболее важными свойствами системы люминофор — солнечный элемент, на которые необходимо обратить внимание, являются поглощательные и излучательные характеристики люминофора, а также оптическая эффективность системы, ко-

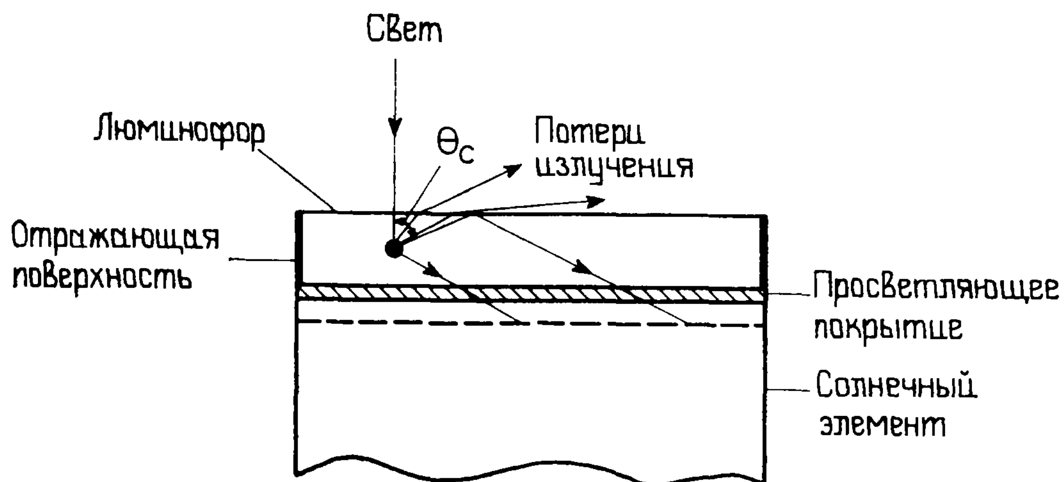


Рис. 8.4. Схематическое изображение структуры люминофор — солнечный элемент.

торая определяется как отношение числа фотонов, проходящих в солнечный элемент, к числу фотонов, падающих на его верхнюю сторону.

Эффективное преобразование коротковолнового излучения в длинноволновое обеспечивают многие люминофоры. Квантовый выход люминесценции (отношение числа излученных фотонов к числу поглощенных) ряда люминофоров приближается к 100 % при низких концентрациях активирующей примеси и составляет 70...90 % при обычно создаваемых концентрациях активатора, обеспечивающих достаточно высокий коэффициент поглощения по отношению к падающему свету.

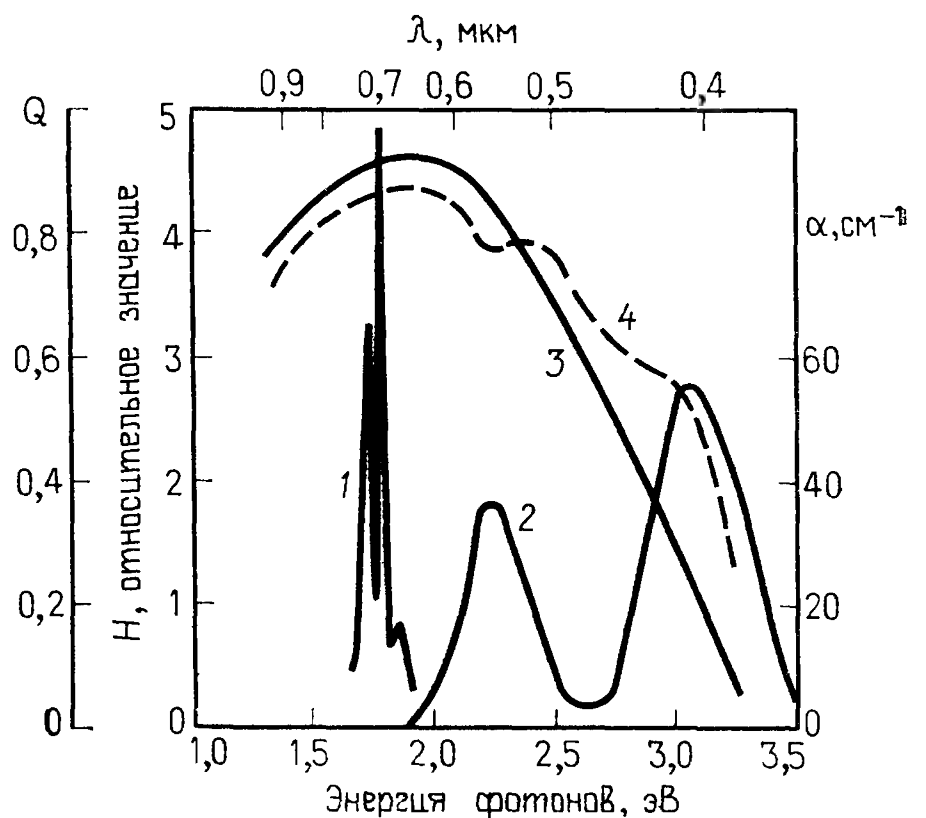


Рис. 8.5. Спектральные зависимости интенсивности люминесценции H (*1*) и коэффициента поглощения α (*2*) рубина (массовое содержание Cr 0,7 %), а также коэффициента собирания носителей Q в кремниевом солнечном элементе с n^+—p-структурой при отсутствии (*3*) и наличии (*4*) покрытия из рубина [17].

Спектры поглощения и излучения рубина с массовым содержанием Cr 0,7 % изображены на рис. 8.5. Здесь также приведены спектральные зависимости чувствительности кремниевых солнечных элементов промышленного изготовления при наличии и отсутствии покрытия из рубина (рубиновая пластина не снабжена просветляющим покрытием). Довольно широкая полоса поглощения (с двумя пиками) простирается в ультрафиолетовую область, в то время как полоса излучения имеет малую ширину и располагается в центре видимой области спектра приблизительно при энергии 1,75 эВ. Величина сток-

сова сдвига (спектрального интервала между двумя ближайшими пиками поглощения и излучения) велика, поэтому полосы поглощения и излучения почти не перекрываются.

Люминофор соединен с солнечным элементом при помощи материала, имеющего необходимый показатель преломления; таким материалом может служить клей, применяемый для крепления защитных стекол элементов, или оптически прозрачная жидкость. Длинноволновое излучение проходит через слой люминофора не поглощаясь, в то же время коротковолновое излучение, будучи поглощенным, переизлучается в виде света с большей длиной волны. Оптическая эффективность системы зависит от потерь, связанных с отражением излучения от освещаемой поверхности люминофора, квантового выхода люминесценции, количества переизлученного света, выходящего наружу через внешнюю поверхность слоя люминофора, потерь излучения вследствие перекрывания спектров поглощения и излучения люминофора, и от потерь света, вызываемых его отражением от нижней поверхности слоя люминофора при несогласованных значениях показателя преломления люминофора и материала солнечного элемента, когда угол падения света превышает критический угол полного внутреннего отражения. Значения оптической эффективности по отношению к поглощаемой и непоглощаемой частям светового потока при использовании в качестве люминофора пластмассы и рубина представлены в табл. 8.2.

Ясно, что люминофор должен обладать высоким коэффициентом поглощения в коротковолновой области спектра, высоким квантовым выходом люминесценции, большой величиной стоксова сдвига при низкой степени перекрывания спектров

Таблица 8.2. Оптическая эффективность покрытий из люминофоров (пластмассы и рубина)

Часть светового потока	Параметр	Оптическая эффективность, %	
		Пластмасса	Рубин
Не поглощаемая люминофором	Потери на отражение	5 . . .10	
	Общая эффективность	90 . . . 95	
Поглощаемая люминофором	Потери на отражение	4	7,6
	Потери излучения, выходящего наружу через внешнюю поверхность	12,2	8,2
	Потери вследствие перекрывания спектров	5	0
	Квантовый выход люминесценции	70 . . . 90	100
	Общая эффективность	56 . . . 72	85

поглощения и излучения и высокой оптической эффективностью.

Рассмотрим два вида люминофоров: пластмассу, активированную органическими красителями, и кристаллы рубина. При одинаковой оптической плотности пластин люминофора лучшие результаты получены для тонких пластин с повышенной концентрацией активатора, так как при уменьшении толщины пластины снижаются потери излучения, выходящего наружу через ее боковые поверхности. Пластмассы имеют небольшую величину стоксова сдвига и могут успешно применяться в сочетании с солнечными элементами на основе GaAlAs — GaAs, Cu_2S — CdS и из аморфного кремния, имеющими резкий край чувствительности.

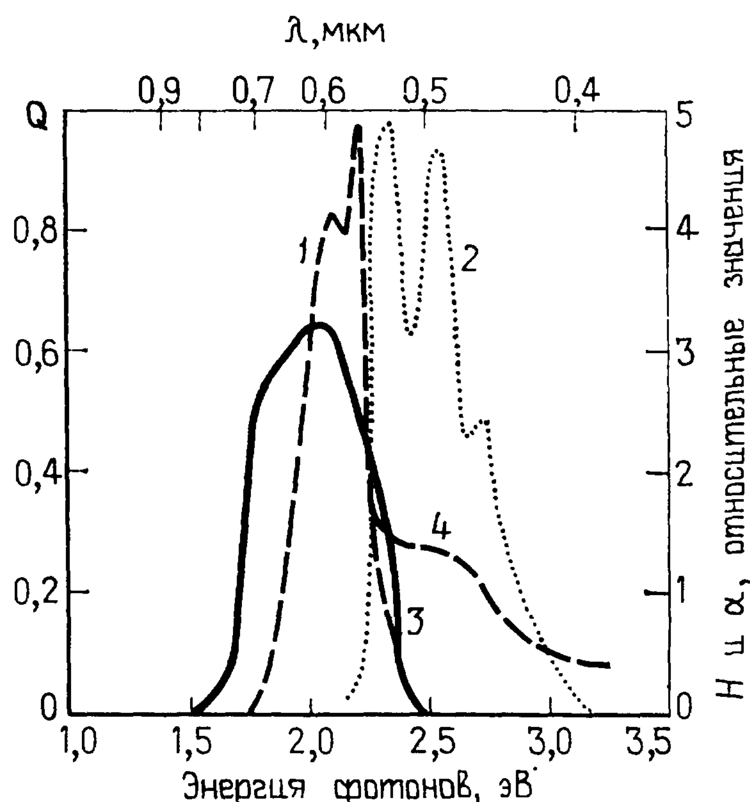


Рис. 8.6. Спектральные зависимости интенсивности люминесценции *H* (*1*) и коэффициента поглощения α (*2*) рубрена, а также коэффициента собирания носителей *Q* в тыльно-барьерном солнечном элементе на основе Cu_2S — CdS при отсутствии (*3*) и наличии (*4*) люминесцентного покрытия, активированного рубреном [17].

Солнечные элементы на основе GaAlAs со слоем люминофора марки Roehm — Haas 2154 обладают повышенной спектральной чувствительностью в области высоких энергий фотонов, и их КПД возрастает с 14 до 15 %, а в некоторых случаях — с 11,5 до 13,5 % [17]. Применение покрытия Roehm — Haas 2154 в солнечных элементах из аморфного кремния с *p* — *i* — *n*-структурой приводит к значительному повышению чувствительности в области высоких энергий фотонов, однако максимальное значение спектральной чувствительности при этом снижается и КПД в условиях АМ0 существенно не изменяется. Спектральные зависимости чувствительности тыльно-барьерного солнечного элемента со структурой Cu_2S — CdS на кварцевой подложке, покрытой слоем Cd_2SnO_4, при отсутствии и наличии люминесцентного покрытия, активированного рубреном, приведены на рис. 8.6. Люминесцентное покрытие значительно повышает чувствительность элементов при высоких энергиях фотонов, не оказывая отрицательного влияния на чувствительность в низкоэнергетической области. Хотя, как показано на рис. 8.6, для рубрена характерен стоксов сдвиг относительно небольшой величины, положение максимума излучательной способности почти точно совпадает с положением максимума спектральной чувствительности элемента, что приводит к увеличению КПД в условиях АМ0 с 3 до 3,5 %.

Спектральная зависимость чувствительности кремниевого солнечного элемента с покрытием из рубина (см. рис. 8.5) при энергии 2,2 эВ имеет локальный минимум, обусловленный полосой поглощения рубина. Снижение чувствительности при низких энергиях фотонов связано с потерями света на отражение вследствие того, что параметры слоев, входящих в данную структуру, не оптимальны. В высокоэнергетической области спектра чувствительность значительно повышается, а при согласовании показателей преломления системы рубиновое покрытие — солнечный элемент КПД в условиях АМ0, по-видимому, увеличится на 1...2 %.

При использовании люминесцентного покрытия из рубина КПД солнечных элементов на основе GaAs с диффузионным переходом повышается с 9 до 9,3 %. Устранение потерь излучения на отражение должно способствовать еще большему повышению КПД.

8.4 Каскадные солнечные элементы со сверхвысоким КПД

В обычных солнечных элементах на основе одного полупроводникового материала полезно используется только часть энергии падающего солнечного излучения. Кроме того, напряжение холостого хода таких элементов не может превысить ширину запрещенной зоны полупроводника (в случае гетероперехода — ширину запрещенной зоны узкозонного полупроводника). Эти два эффекта приводят к большим внутренним потерям энергии в обычных элементах, и их КПД при оптимальной ширине запрещенной зоны ограничен значением ~25 %. В каскадных солнечных элементах [18—35] предусматривается использование не менее двух элементов из различных полупроводниковых материалов с соответствующим образом подобранными значениями ширины запрещенной зоны, которые при последовательном соединении обеспечивают высокое напряжение холостого хода. Применение полупроводников с запрещенными зонами, значительно отличающимися по ширине, способствует более эффективному использованию солнечного излучения и уменьшению внутренних потерь энергии. При правильном выборе материалов каскадные солнечные элементы могут иметь очень высокий общий КПД (более 30 %).

Предложено два способа практического осуществления преобразования энергии при помощи каскадных солнечных элементов. Первый из них связан с применением оптических фильтров с зеркальной поверхностью в сочетании с несколькими элементами, второй — с созданием элементов, у которых переходы расположены последовательно по ходу световых лучей. В первом случае падающее излучение расщепляется на не-

сколько пучков, и каждый из них направляется на определенный элемент, характеристики которого согласуются со спектральным распределением излучения в данном пучке.

В каскадном солнечном элементе второго типа элементы, изготовленные из полупроводников с различной шириной запрещенной зоны, должны быть расположены друг за другом в такой последовательности, чтобы свет в первую очередь попадал на широкозонный материал. Фотоны, имеющие большую энергию, поглощаются в первом элементе, остальная часть излучения солнечного спектра попадает во второй элемент, в котором также поглощаются наиболее высокоэнергетические фотоны прошедшей части светового потока, а непоглощенное излучение поступает в третий элемент. Процесс селективного поглощения продолжается до тех пор, пока свет не достигнет элемента с наименьшей шириной запрещенной зоны. Ясно, что такая конструкция обеспечивает использование значительно большей части спектра солнечного излучения и позволяет получать более высокий общий КПД.

Идея преобразования излучения с помощью каскадной структуры находит дальнейшее развитие в создании монолитного интегрального каскадного солнечного элемента, в котором отдельные элементы имеют общую базу, а их электрическое соединение осуществляется внутри структуры (в отличие от последовательного соединения независимых солнечных элементов, образующих каскад). Хотя процесс изготовления монолитных каскадных солнечных элементов может оказаться более сложным, необходимо задаться целью исключить прирост стоимости при создании двух и более элементов для каскадной системы, а также решить проблемы электрического соединения элементов, согласования оптических характеристик и сборки модулей.

Рассмотрим более подробно принцип действия солнечных элементов при использовании оптического расщепления спектра и интегральных каскадных солнечных элементов.

8.4.1 Системы на основе оптических фильтров и набора солнечных элементов

Схема каскадного преобразователя, включающего оптический фильтр, концентратор излучения и два элемента, показана на рис. 8.7. Концентратором излучения служит линза Френеля. Плоскость оптического фильтра расположена под углом 45° к оси концентрированного светового пучка. Благодаря этому отраженная часть пучка, которая направляется на 1-й элемент, имеет такую же геометрическую форму, как и часть пучка, прошедшая через фильтр и направленная ко 2-му элементу. Как прошедший, так и отраженный световой пучок можно сфокусировать таким образом, чтобы обеспечить опти-

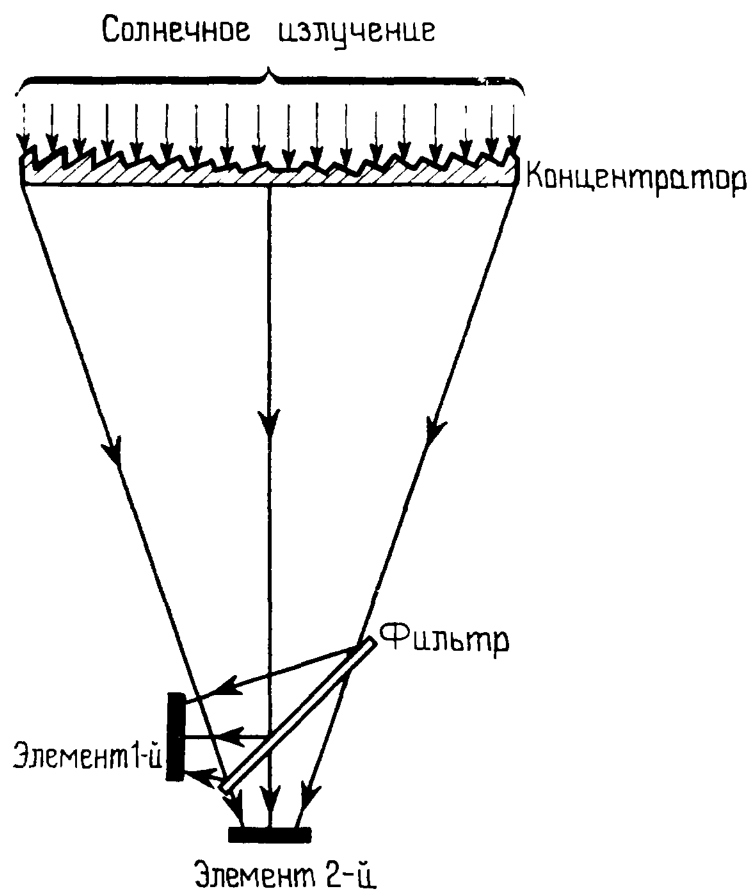


Рис. 8.7. Схема каскадного солнечного элемента на основе оптического фильтра, концентратора излучения и двух элементов.

мальную концентрацию излучения для каждого элемента. При введении в систему других солнечных элементов на пути светового пучка необходимо установить дополнительные оптические фильтры, каждый из которых должен отражать к определенному элементу излучение соответствующей части спектра.

Анализ предельного КПД системы, состоящей из двух элементов, выполнен Масденом и Бакусом [24] при следующих предположениях: 1) концентратор не меняет спектрального распределения энергии $s(\lambda)$ излучения; 2) потери излучения в оптическом фильтре отсутствуют, а его коэффициент отражения R резко изменяется при пороговой длине волны λ_c, соответствующей E_{g1}, таким образом, что $R=1$ при $\lambda<\lambda_c$ и $R=0$ при $\lambda>\lambda_c$. Предельный КПД системы из N элементов, работающих в условиях концентрированного излучения, может быть представлен в виде

$$\eta_{\lim}=\frac{\sum\limits_{m=1}^{N}(\mathrm{VF})_m(\mathrm{FF})_m E_{gm}J_{Lm}}{K\int\limits_0^\infty s(\lambda)d\lambda}. \qquad (8.1)$$

Здесь $(\mathrm{VF})_m$ — фактор напряжения m-го элемента:

$$(\mathrm{VF})_m=\frac{qV_{oc}}{E_{gm}}=\frac{(kT/q)\ln[(J_{Lm}/J_{sm})+1]}{E_{gm}}. \qquad (8.2)$$

Коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики m-го элемента равен

$$(\mathrm{FF})_m=\left[1-\frac{nkT}{qV_{oc}}\ln\left(1+\frac{qV_{mp}}{nkT}\right)\right]\left[1-\frac{J_{sm}}{J_{Lm}}\exp\left(\frac{qV_{mp}}{nkT}-1\right)\right]. \qquad (8.3)$$

Напряжение на m-м элементе V_{mp}, соответствующее максимальной мощности, находим из уравнения

$$\left(1+\frac{qV_{mp}}{nkT}\right)\exp\left(\frac{qV_{mp}}{nkT}\right)=\left(\frac{J_{Lm}}{J_{sm}}+1\right). \qquad (8.4)$$

Здесь

$$J_{sm}=qn_i^2\left[\frac{1}{N_{Dm}}\left(\frac{\mu_{pm}}{\tau_{pm}}\right)^{1/2}+\frac{1}{N_{Am}}\left(\frac{\mu_{nm}}{\tau_{nm}}\right)^{1/2}\right], \quad (8.5)$$

$$n_i^2=\begin{cases}2{,}57\cdot10^{29}T^3\exp(-E_{gm}/kT) & \text{при} \quad E_{gm}\geqslant 1{,}29\ \text{эВ},\\ 4{,}81\cdot10^{3}T^3\exp(-E_{gm}/kT) & \text{при} \quad E_{gm}<1{,}29\ \text{эВ},\end{cases}$$

E_{gm} — ширина запрещенной зоны m-го элемента. Плотность фототока m-го элемента J_{Lm} определяется уравнением

$$J_{Lm}=\frac{Kq}{hc}\int\limits_{\lambda_{gm-1}}^{\lambda_{gm}} s(\lambda)\,\lambda d\lambda, \quad (8.6)$$

где $\lambda_{gm}=1{,}24/E_{gm}$, $\lambda_{g1}=0$, K — коэффициент концентрации излучения.

С использованием конкретных значений μ_n, μ_p, τ_n, τ_p, N_A и N_D авторы работы [24] определили уровни постоянного предельного КПД в виде функции E_{g1} и E_{g2} для каскадной системы из двух элементов при коэффициенте концентрации 100 в условиях АМ2. Полученные зависимости представлены на рис. 8.8. Для системы на основе элементов из Si и Ge КПД составляет 34 %. Для комбинаций элементов из GaAs — Si и GaAs—Ge значения КПД равны 35 и 37 % соответственно. В случае сочетания кремниевого элемента с элементом изматериала, имеющего ширину запрещенной зоны 1,75 эВ, КПД составляет 41 %. Важной особенностью метода расщепления спектра является значительное снижение внутренних потерь в каждом элементе по сравнению с соответствующими видами потерь в единичных элементах при одинаковых условиях освещения. Этот вывод иллюстрирует рис. 8.9, на котором приведены диаграммы распределения энергетических потерь в двух элементах (на основе GaAs и Ge), работаю-

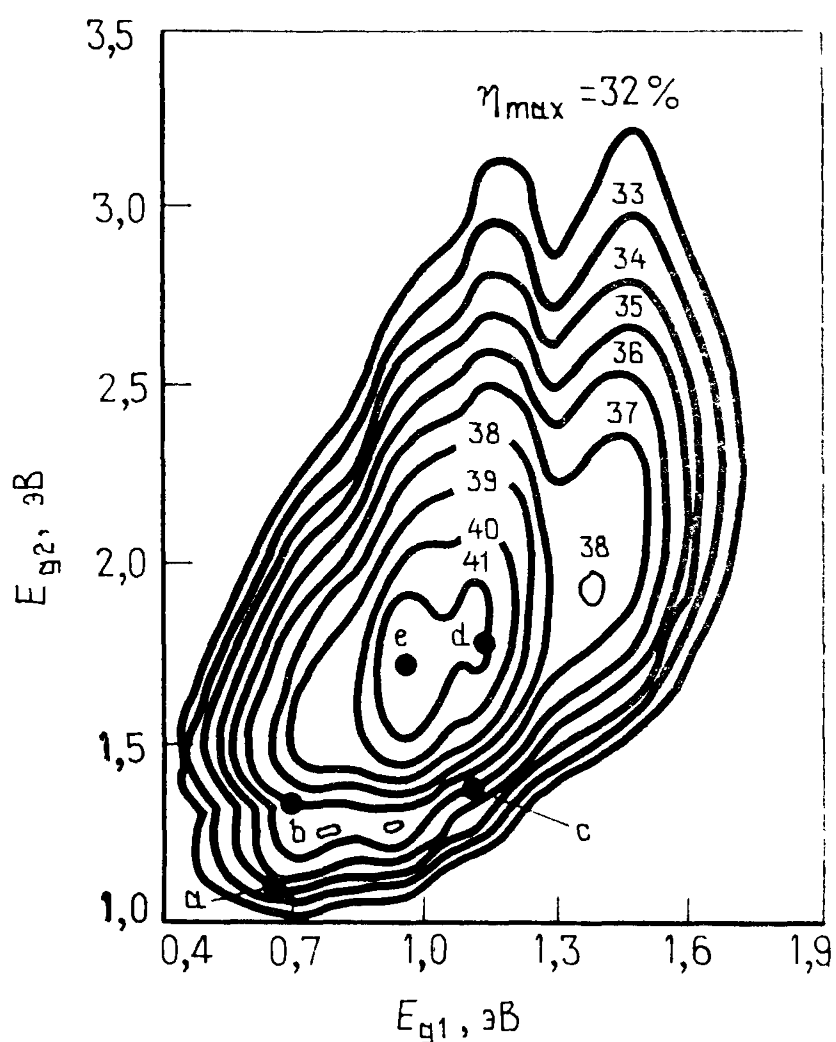


Рис. 8.8. Уровни равных значений предельного КПД (η_{max}) каскадных систем на основе двух элементов, оптического фильтра и концентратора при 100-кратной интенсивности излучения в условиях АМ2 [24]. В системах используются солнечные элементы на основе следующих полупроводниковых материалов: *а*) Si и Ge ($\eta_{max}=34$ %); *b*) GaAs и Ge ($\eta_{max}=37$ %); *c*) GaAs и Si ($\eta_{max}=35$ %); *d*) Материал с $E_{g2}=1{,}75$ эВ и Si ($\eta_{max}=41$ %); *e*) Материалы с оптимальными значениями ширины запрещенной зоны ($\eta_{max}=42$ %).

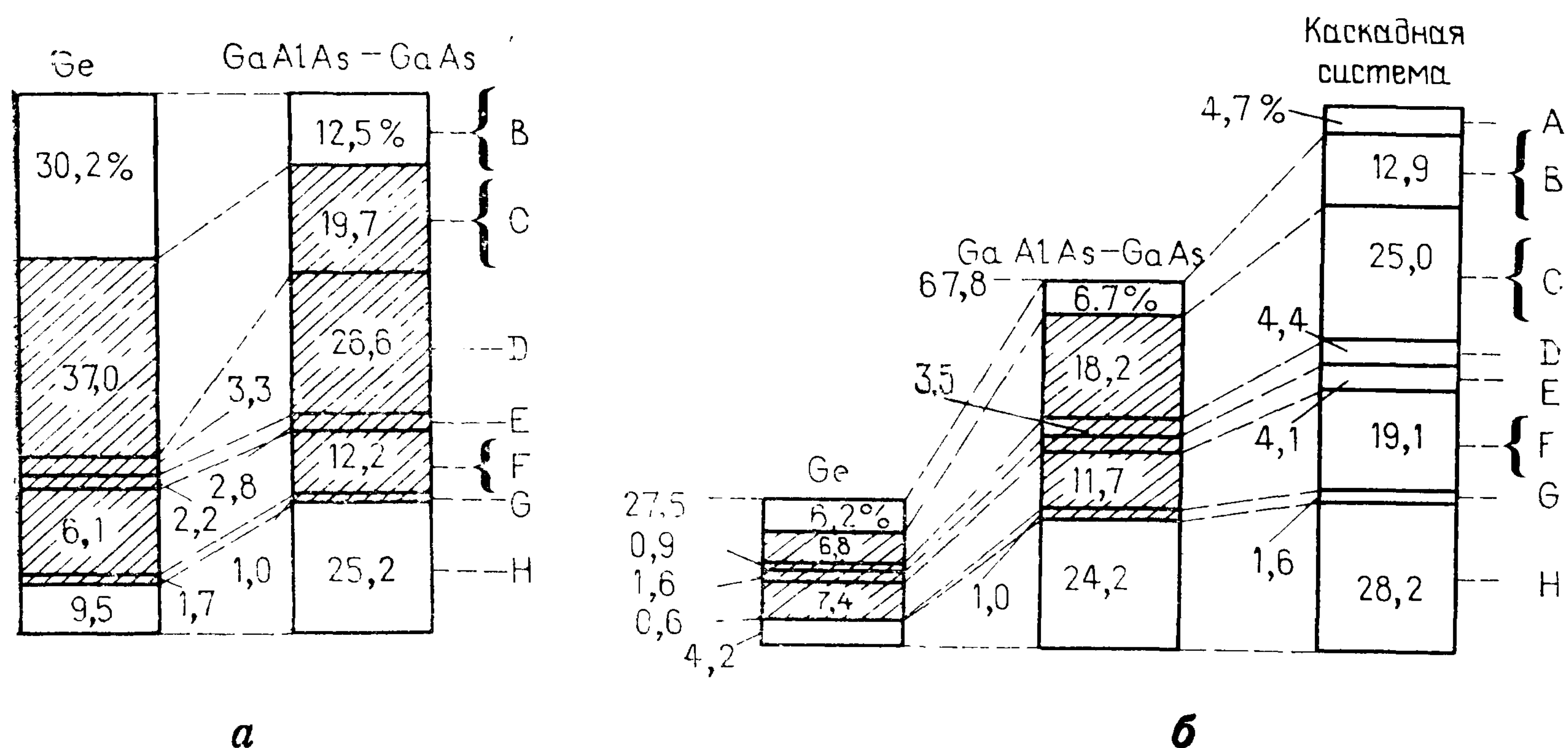


Рис. 8.9. Распределение потерь энергии в единичных солнечных элементах на основе Ge и GaAlAs—GaAs (*а*) и в двухэлементном каскадном преобразователе, состоящем из элементов на основе Ge и GaAlAs — GaAs (*б*), при 125-кратной интенсивности излучения в условиях АМ2 [24]. А — потери в фильтре, В — отражение излучения и затенение поверхности, С — избыточная энергия фотонов, D — энергия нефотоактивных фотонов, Е — потери при собирании носителей заряда, F — потери в области перехода, G — омические потери (IR^2), Н — выходная мощность; заштрихованные области соответствуют потерям энергии, вызывающим нагрев элементов.

щих независимо и в каскаде при коэффициенте концентрации излучения 125 в условиях АМ2.

Кейп и др. [25] провели теоретическое и экспериментальное исследование каскадных систем на основе двух элементов. Для сочетания элементов GaAs — GaSb и оптического фильтра с пороговой длиной волны 0,88 мкм теоретический КПД при 300-кратной интенсивности излучения превышает 30 %. Значения КПД, полученные в экспериментах с элементами на основе GaAs — Si и оптическим фильтром, имеющим пороговую длину волны 0,73 мкм, при коэффициентах концентрации 340 и 800 близки к расчетным. Очевидно, что система элементов на основе GaAs — Si не превосходит по КПД единичные элементы из GaAs. Авторы отмечают, что необходимыми условиями для успешного применения преобразователей такого типа являются оптимальное расщепление спектра и высокая эффективность оптических фильтров. При осуществлении спектрального расщепления в каждом из элементов протекает меньший фототок, величина которого при грубой оценке пропорциональна потоку фотонов в отдельных световых пучках. Вследствие этого при высоких концентрациях излучения потери мощности на последовательном сопротивлении значительно уменьшаются.

Хотя анализ предельного КПД и дает информацию, необходимую для выбора материалов, следует помнить, что он

основан на ряде допущений. Для предсказания характеристик реальных систем необходимо учесть различные виды потерь энергии. Исходя из результатов теоретического анализа, проведенного рядом исследователей [26, 27], согласно которым двумя благоприятными сочетаниями значений ширины запрещенной зоны являются 1,69—1,1 эВ и 1,69—1,43 эВ, когда могут использоваться $Ga_{0,8}Al_{0,2}As$ (1,69 эВ), GaAs (1,43 эВ) и Si (1,1 эВ), Фанетти и др. [28] высказали предположение, что на практике КПД системы 1,69—1,43 эВ даже при учете потерь излучения в оптическом фильтре может превысить 25 %. Для системы из трех элементов на основе Si (1,1 эВ), GaAs (1,43 эВ) и $Ga_{0,63}Al_{0,37}As$ (1,92 эВ) реально достижимы значения КПД более 30 %. Солнечные элементы из GaAs и $Ga_{0,8}Al_{0,2}As$, изготовленные Фанетти и др. [28] с применением модифицированного метода жидкофазной эпитаксии, в условиях AM1,5 при 210-кратной интенсивности излучения имеют КПД соответственно 21,1 и 19,2 %.

Экспериментальное подтверждение возможности создания высокоэффективной каскадной системы на основе расщепления спектра при использовании солнечных элементов из Si (1,1 эВ) и $Ga_{0,83}Al_{0,17}As$ (1,65 эВ) получено Ван дер Пласом и др. [29]. Измеренные значения общего КПД составили 27 % при коэффициенте концентрации $K=113$ и 26 % при $K=489$.

8.4.2 Интегральные каскадные солнечные элементы

Схематическое изображение интегрального каскадного солнечного элемента, содержащего три гомогенных $p-n$-перехода, приведено на рис. 8.10, *а*. Данная структура является основной, а в ее модификациях могут быть использованы гетеропереходы или барьеры Шоттки. Особенностью интегральной структуры является наличие системы встроенной электрической коммутации, которая осуществляет последовательное соединение единичных элементов. На рис. 8.10, *б* показана эквивалентная электрическая схема каскадного элемента.

При анализе теоретической модели интегрального каскадного солнечного элемента мы будем использовать подход, предложенный Веки [30], рассматривавшим элемент исходя из эквивалентной схемы, представленной на рис. 8.10, *б*. Пренебрегая переходным контактным сопротивлением и сопротивлением утечки, можно записать следующие уравнения:

$$J=J_{Li}-J_{si}\,[\exp(\beta V_i)-1], \tag{8.7}$$

$$V=\sum_{i=1}^{N} V_i. \tag{8.8}$$

Здесь индексом $i=1, 2, \ldots, N$ обозначен номер единичного элемента в каскадном преобразователе, J_{si} — плотность обратного

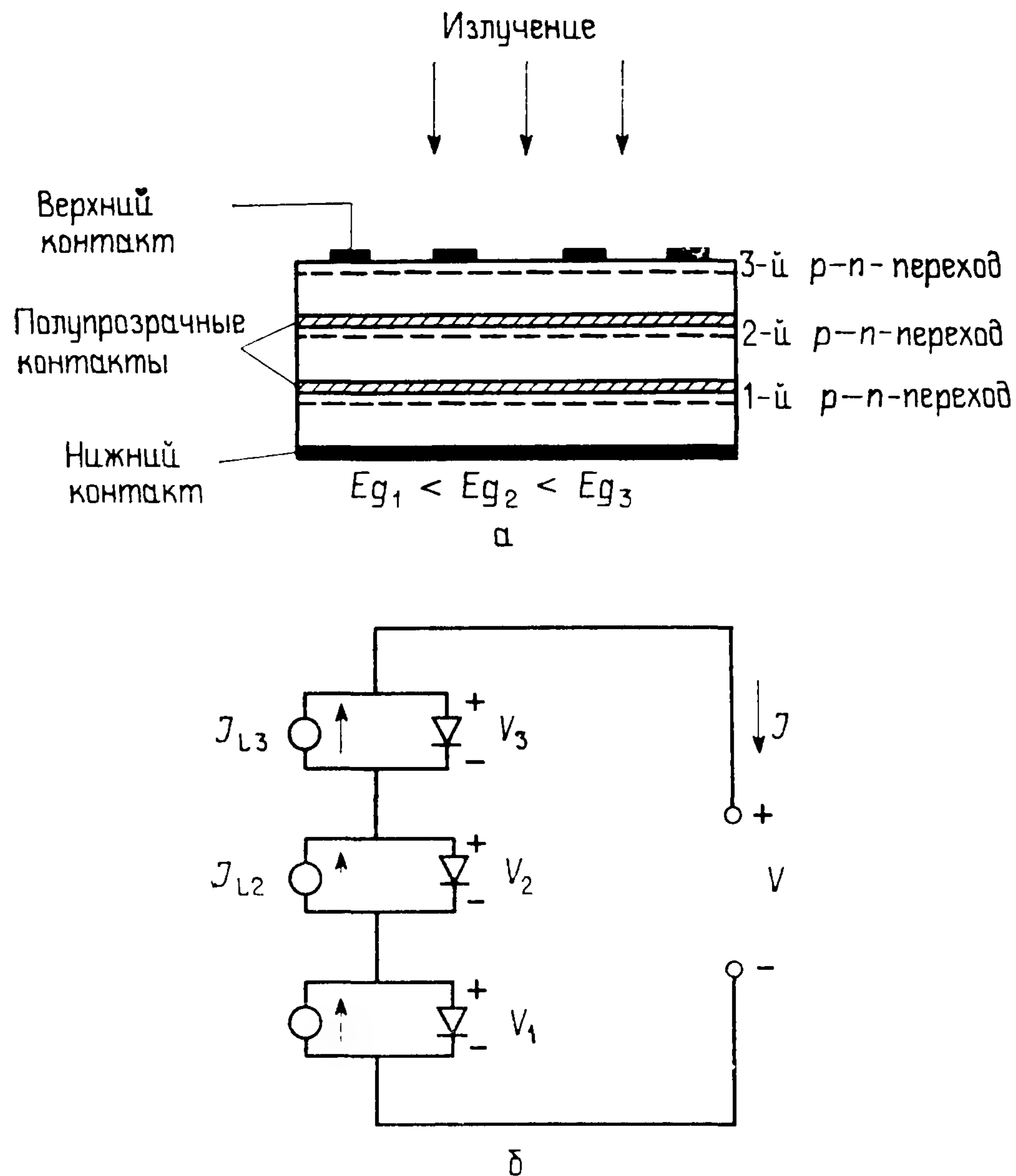


Рис. 8.10. Поперечное сечение интегрального каскадного солнечного элемента, содержащего три гомогенных перехода (*а*), и его эквивалентная схема (*б*).

тока насыщения i-го p—n-перехода, $\beta=q/nkT$. Если переходы представляют собой идеальные диоды Шокли, то $n=1$.

Вольт-амперная характеристика интегрального каскадного солнечного элемента определяется путем нахождения общего решения уравнения (8.7) и может быть представлена в виде

$$\exp(\beta V)=\prod_{i=1}^{N}\frac{(J_{Li}+J_{si}-J)}{J_{si}}. \tag{8.9}$$

Напряжение холостого хода, согласно уравнению (8.9), равно

$$V_{oc}=\frac{1}{\beta}\sum_{i=1}^{N}\ln\left(\frac{J_{Li}+J_{si}}{J_{si}}\right). \tag{8.10}$$

В режиме короткого замыкания, когда $V=0$, напряжения V_i на отдельных элементах в общем случае не равны нулю. Только в случае равенства всех значений J_{Li} при $V=0$ все напряжения $V_i=0$. При условии что J_{Li} равны между собой, интегральный каскадный солнечный элемент является сбалансированным. Однако независимо от того, сбалансирован ли эле-

мент, величина J_{sc} равна наименьшему из значений J_{Li} (поскольку $J_{si} \ll J_{Li}$):

$$J_{sc} = \min\{J_{Li}\}. \tag{8.11}$$

Плотность обратного тока насыщения определяется из следующего соотношения, справедливого для идеального $p-n$-перехода:

$$J_s(E_g) = J_{s0}\exp(-E_g/kT), \tag{8.12}$$

где $J_{s0} = 4{,}7 \cdot 10^9$ мА/см^2 в соответствии с известными значениями J_s для Si. Фототок J_{Li} единичного элемента находится с помощью уравнения

$$J_{Li}(E_g) = q \int\limits_{\hbar\omega = E_g}^{\infty} n_ф(\hbar\omega)\, d(\hbar\omega), \tag{8.13}$$

где $n_ф(\hbar\omega)$ — число фотонов с энергией $\hbar\omega$. Считается, что коэффициент собирания носителей равен единице. Для каскадной структуры, состоящей из двух (или более) солнечных элементов, справедливо соотношение

$$J_{L1}(E_{g1}, E_{g2}) = J_{l1}(E_{g1}) - J_{L2}(E_{g2}). \tag{8.14}$$

Здесь $J_{L1}(E_{g1}, E_{g2})$ — плотность тока, протекающего в элементе с шириной запрещенной зоны E_{g1}, расположенном за элементом с шириной запрещенной зоны E_{g2}; $J_{L1}(E_{g1})$ и $J_{L2}(E_{g2})$ — плотности фототоков, которые протекали бы в этих же элементах, если бы они работали раздельно. Приведенное выше соотношение выполняется при отсутствии потерь, связанных с внутренним отражением света, и может быть распространено на случай большего количества элементов.

С помощью уравнений (8.10) — (8.14) можно рассчитать предельный теоретический КПД интегрального каскадного солнечного элемента, состоящего из элементов с гомогенными $p-n$-переходами. Однако при расчетах необходимо провести коррекцию значений J_{Li} и J_{si}, исходя из известных параметров материалов, а также учесть влияние переходного сопротивления и сопротивления утечки. Используя расчетные характеристики нескольких гомогенных $p-n$-переходов, Веки [30] определил рабочие характеристики ряда интегральных каскадных солнечных элементов, в состав которых входят два или три элемента, и сопоставил их с характеристиками соответствующих каскадных систем с независимыми элементами (не имеющими внутреннего электрического соединения). Автором показано, что сбалансированные интегральные каскадные солнечные элементы имеют такие же значения КПД, как и у соответствующих каскадных преобразователей с независимыми элементами. Несбалансированные интегральные каскадные элементы

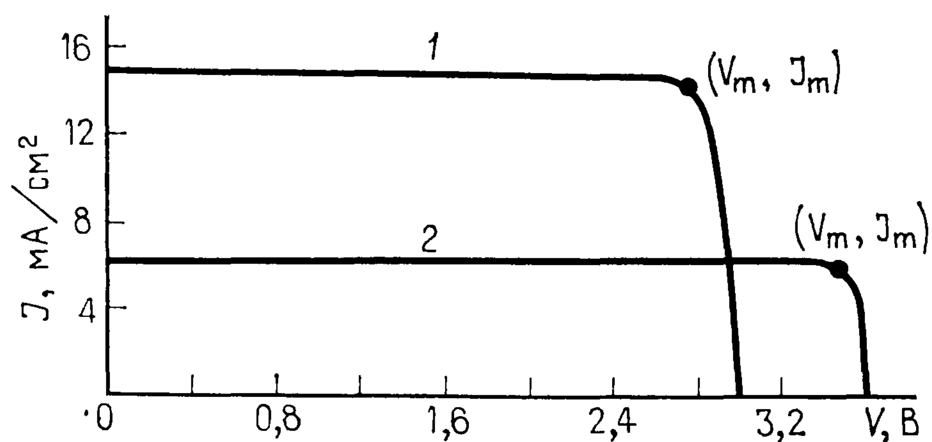


Рис. 8.11. Расчетные вольт-амперные характеристики сбалансированного (*1*) и несбалансированного (*2*) интегральных каскадных преобразователей, состоящих из трех элементов [30]. *1* — $E_{g1}=1,10$ эВ, $E_{g2}=1,46$ эВ, $E_{g3}=1,97$ эВ; *2* — $E_{g1}=1,10$ эВ, $E_{g2}=1,55$ эВ, $E_{g3}=2,40$ эВ; V_m и J_m — напряжение и плотность тока, соответствующие максимальной мощности.

обладают значительно более низким КПД, чем у каскадных преобразователей с независимыми элементами, а в некоторых случаях — более низким КПД даже по сравнению с КПД единичных солнечных элементов. Интегральный каскадный солнечный элемент на основе двух элементов с $E_{g1}=1,10$ эВ и $E_{g2}=1,68$ эВ представляет собой сбалансированную систему и в условиях AM1 имеет КПД, равный 33 % — такой же, как и у каскадной системы на основе двух независимых элементов со значениями ширины запрещенной зоны 1,10 и 1,68 эВ. Однако в случае сбалансированного интегрального каскадного солнечного элемента с $E_{g1}=1,10$ эВ и $E_{g2}=2,00$ эВ КПД составляет лишь 26,6 % в отличие от значения 33,2 %, характерного для соответствующей каскадной системы с независимыми элементами. Вольт-амперная характеристика трехэлементного сбалансированного интегрального каскадного солнечного элемента с $E_{g1}=1,10$ эВ, $E_{g2}=1,46$ эВ и $E_{g3}=1,97$ эВ изображена на рис. 8.11. КПД этого преобразователя совпадает с КПД соответствующей каскадной системы с независимыми элементами, и его значение составляет 37,6 %. На этом же рисунке приведена вольт-амперная характеристика трехэлементного несбалансированного интегрального каскадного солнечного элемента ($E_{g1}=1,10$ эВ, $E_{g2}=1,55$ эВ и $E_{g3}=2,40$ эВ), имеющего КПД лишь 20,4 %, в то время как КПД соответствующей системы с независимыми элементами равен 37,4 %. Таким образом, первостепенное значение имеет правильный выбор ширины запрещенной зоны материалов, обусловливающий сбалансированное состояние преобразователя. Необходимо также отметить, что прирост КПД при переходе от единичного элемента к двухэлементному интегральному каскадному преобразователю выше, чем при переходе от двух- к трехэлементному преобразователю. Поскольку при введении дополнительных элементов прирост КПД уменьшается, маловероятно, что ин-

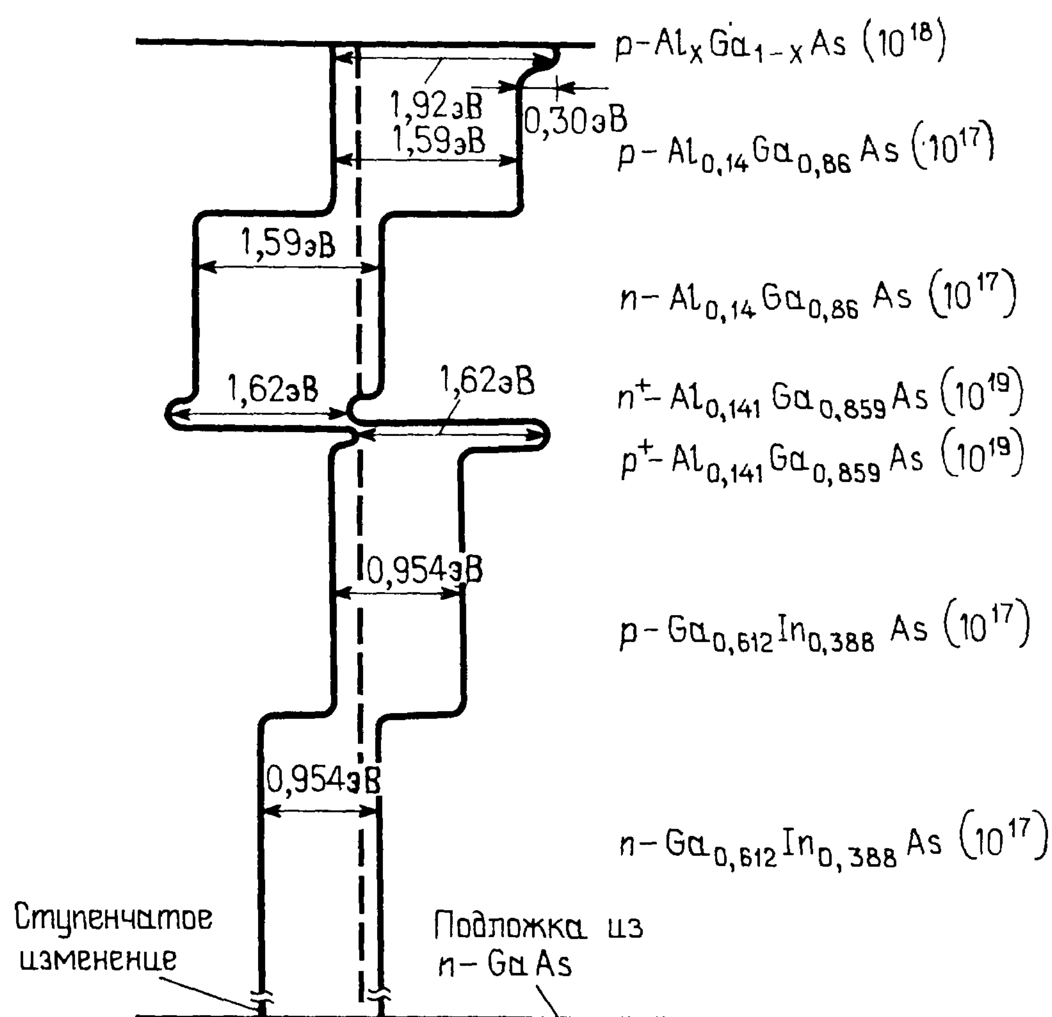


Рис. 8.12. Энергетическая зонная диаграмма идеализированного двухпереходного интегрального каскадного солнечного элемента на основе AlGaAs—GaInAs, оптимизированного для работы в условиях АМ0 [32]; около химических формул в скобках указаны значения концентрации носителей заряда ($см^{-3}$).

тегральные каскадные преобразователи, в состав которых входит более трех единичных элементов, окажутся эффективными с экономической точки зрения.

Проводятся теоретические и экспериментальные исследования возможности использования в каскадных солнечных элементах арсенида галлия и сплавов на его основе. Фрааз и Кнехтли [31] рассмотрели монолитную каскадную систему AlGaAs — GaAs — Ge с двумя переходами, расчетный КПД которой в условиях АМ0 составляет 25,6 %. Фототоки, вырабатываемые в обоих элементах, в условиях АМ0 почти равны. Каскадная система с тремя переходами на основе материалов Ge — $Ga_{1-x}In_xAs$ — $Ga_{1-x}In_xP$ — $Cd_{1-x}Zn_xS$ — ITO со значениями ширины запрещенной зоны, соответственно равными 0,66; 1,25; 1,77; 2,8 и 3,1 эВ, имеет в условиях АМ1,5 теоретический КПД 33 %. При 300-кратной интенсивности излучения в условиях АМ1,5 КПД этой системы, согласно расчетам, равен 40 %.

Ламорт и Аббот [23, 32] провели теоретическую оптимизацию конструкции двухпереходного каскадного солнечного элемента на основе AlGaAs — GaInAs, предназначенного для работы в условиях АМ0 и АМ1,5 при температуре 290 К. На рис. 8.12 приведена энергетическая зонная диаграмма этого

элемента. Он состоит из широкозонного (AlGaAs) и узкозонного (GaInAs) материалов, соединенных туннельным диодом n^+-p^+-типа, представляющим собой часть монолитной структуры. В условиях AM0 КПД солнечного элемента превышает 30 %. Характеристики каскадного солнечного элемента такой структуры изучались в диапазоне спектров солнечного излучения от AM0 до AM5 при коэффициенте концентрации 10^3 и температуре, изменяющейся в пределах 290...600 К. Результаты этих исследований показывают, что оптимальные значения параметров широкозонного элемента в условиях AM0 и AM1,5 несколько отличаются друг от друга, в то время как оптимальные параметры узкозонного элемента одинаковы. Установлено, что теоретический КПД каскадного солнечного элемента повышается с ростом интенсивности излучения и при коэффициенте концентрации, равном 10^3, достигает 40 %.

Экспериментальные исследования интегральных каскадных солнечных элементов были проведены для системы AlGaAs — GaAs с двумя переходами, изготовленной методом жидкофазной эпитаксии на подложке из GaAs [33]. Два элемента соединены внутри структуры последовательно с помощью p^+-n^+-перехода, обладающего низким сопротивлением. При однократной интенсивности излучения $V_{oc}\approx2{,}0$ В. КПД лучших элементов приближается к 9 % при $J_{sc}\approx7$ мА/см^2 и FF=0,7...0,8. Причиной малых значений плотности тока короткого замыкания и КПД являются неоптимальные значения ширины запрещенной зоны и толщины слоев, а также отсутствие слоя оптического окна на верхнем элементе.

Каскадный солнечный элемент усовершенствованной конструкции на основе AlGaAs — GaAs [34] имеет значения J_{sc} в интервале 10...13 мА/см^2 (без просветляющего покрытия), при этом V_{oc}=1,5...2,15 В и FF=0,72...0,84, что обеспечивает КПД 10...15 % и 12...16 % в условиях AM0 и AM1,5 соответственно. Высокое сопротивление контактной сетки, расположенной на лицевой поверхности широкозонного оптического окна из AlGaAs, приводит к малым значениям коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики. В результате усовершенствования лицевого контакта путем введения тонкого слоя p^+-GaAs между металлом и слоем окна величина, равная произведению последовательного сопротивления элемента на его площадь, R_sA, уменьшилась с 0,2 Ом·см^2 примерно до $5\cdot10^{-3}$ Ом·см^2. Осаждение методом электронно-лучевого испарения многослойной контактной структуры Mg — Ti — Pd — Ag — Al непосредственно на поверхность AlGaAs, проведенное после серии операций травления и окисления, позволило уменьшить R_sA до значений $\sim1\cdot10^{-2}$ Ом·см^2. При нанесении двухслойного просветляющего покрытия, состоящего из пленки Ta_2O_5 толщиной 56 нм и пленки SiO_2 толщиной 80...100 нм,

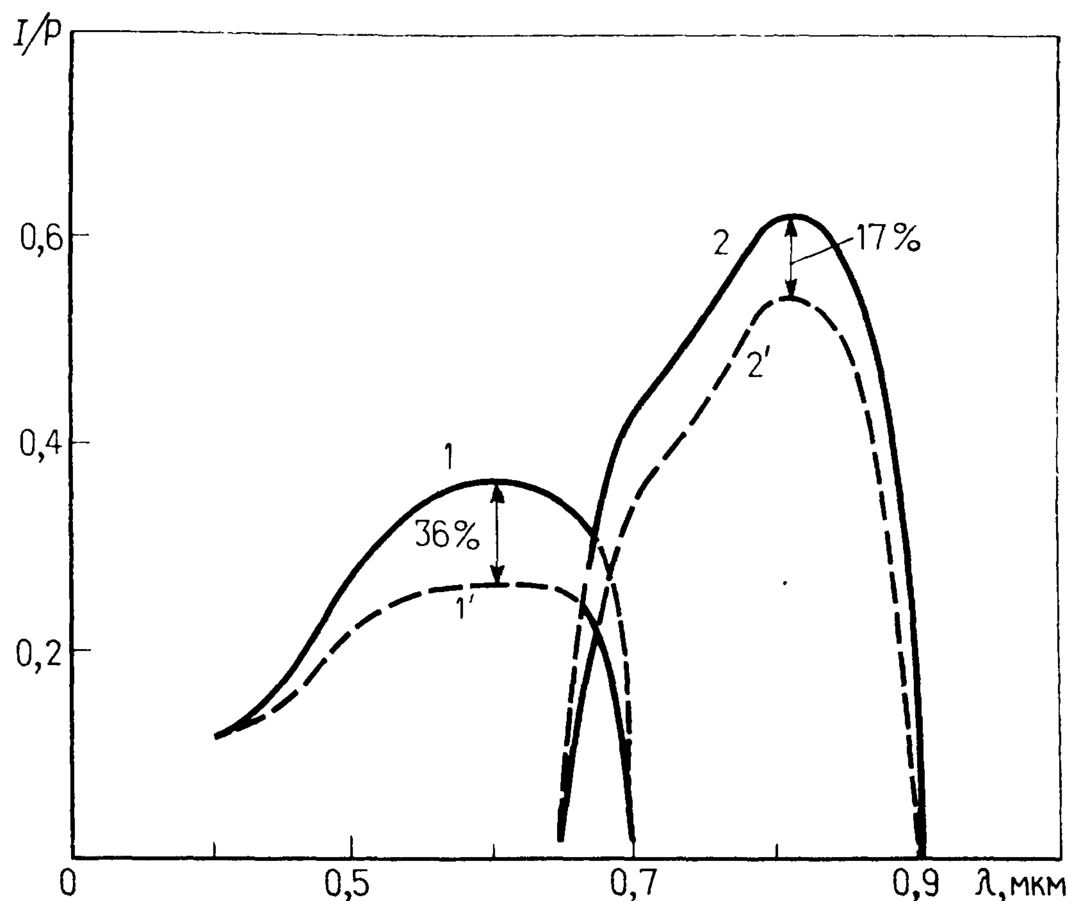


Рис. 8.13. Спектральные зависимости чувствительности — отношения генерируемого тока I (А) к мощности падающего излучения P (Вт) — интегрального каскадного солнечного элемента со структурой GaAlAs—GaAs [34]. Кривые 1 и 2 характеризуют чувствительность единичных элементов, изготовленных соответственно из GaAlAs и GaAs при наличии просветляющего покрытия, состоящего из пленок Ta_2O_5 толщиной 56 нм и SiO_2 толщиной 120 нм; кривые 1′ и 2′ — аналогичные зависимости до нанесения просветляющего покрытия.

обычно наблюдалось увеличение J_{sc} каскадного солнечного элемента на 30 %, при этом отдельные элементы имели согласованные токи. Спектральные зависимости чувствительности интегрального каскадного солнечного элемента на основе GaAlAs — GaAs при наличии и отсутствии просветляющего покрытия показаны на рис. 8.13.

Тиммон и др. [35] провели исследование материалов для интегральных каскадных солнечных элементов со структурой GaAlAsSb — GaAsSb. Диффузионные переходы были успешно получены в материалах, предназначенных как для верхнего (GaAlAsSb), так и для нижнего (GaAsSb) элементов. Нижний элемент из GaAsSb с шириной запрещенной зоны 1,2 эВ, снабженный слоем окна из GaAlAsSb (1,7 эВ), в условиях АМ0 имел следующие характеристики: $V_{oc} \approx 0{,}5$ В, $J_{sc} \approx 20{,}4$ мА/см^2 и $FF \approx 0{,}72$. Верхний элемент из GaAlAsSb (1,55 эВ) при наличии окна и просветляющего покрытия обеспечивал $V_{oc} \approx$ $\approx 0{,}57$ В $J_{sc} \approx 8$ мА/см^2 и $FF \approx 0{,}68$. Каскадные же элементы на основе этих материалов до сих пор не изготовлены.

Сакай и Умэно [18] предложили структуру каскадного солненчого элемента из InP и $In_{0,58}Ga_{0,42}As_{0,8}P_{0,16}$ (ширина запрещенной зоны 0,827 эВ), для изготовления которого могут применяться обычные методы эпитаксиального осаждения. Тео-

ретическое исследование структуры показало, что в условиях АМ0 КПД составляет 19,5 % и может быть повышен до 22,2 % путем создания на поверхности InP толстого оптического окна из CdS. При толщине слоя CdS около 0,2 мкм ожидаемое значение КПД равно 27 %. Авторами изготовлен каскадный солнечный элемент на основе GaAlAs — GaAs, КПД которого (23,5 %) сравним с КПД обычных элементов с гетероструктурой или переменной шириной запрещенной зоны.

Чангом и др. [20] сообщалось об изготовлении каскадных солнечных элементов из кремния, имеющих переходы как на освещаемой, так и на большей части неосвещаемой поверхности. Толщина слоя кремния составляла 100 мкм. При этом получены значения КПД около 15 %. Милнесом [36] рассмотрена возможность создания каскадных солнечных элементов в тонкопленочном исполнении с использованием технологии реотаксиального осаждения[1] пленок, а также были предложены процессы изготовления и структуры двухэлементных каскадных систем, КПД которых может составить 25...30 %[2].

Аризо и Лоферским [19] предложен интегральный каскадный солнечный элемент на основе двух элементов с гетеропереходами, имеющих общую базу из широкозонного полупроводника, который, как полагают, будет обладать высоким КПД. У освещаемого полупроводника ширина запрещенной зоны (E_{g1}) больше, чем у третьего полупроводника (E_{g3}). Для ширины запрещенной зоны промежуточного полупроводника выполняется соотношение $E_{g2} \geqslant E_{g1} \geqslant E_{g3}$. КПД преобразователя на основе двух фотоактивных полупроводников с $E_{g1} = 2{,}0$ эВ и $E_{g3} = 1{,}2$ эВ должен превысить 30 %. В качестве материалов для такой структуры авторы предложили $CuInSe_2$ (1,1 эВ) — CdS (2,4 эВ) — $AgInS_2$ (1,9 эВ). Оба фотоактивных слоя хорошо согласуются с CdS по параметрам кристаллической решетки, различие между которыми составляет менее 1 %.

Согласно результатам расчета Генри [37], значения предельного КПД единичного солнечного элемента и каскадных элементов, в состав которых входят 2, 3 и 36 переходов, при 1000-кратной концентрации излучения и температуре 300 К в случае идеальных характеристик элементов равны соответственно 37, 50, 56 и 72 %. Автор отмечает, что расхождение между найденным значением КПД (72 %) и предельным термодинамическим КПД (93 %) связано с излучательной рекомбинацией носителей в p—n-переходах, к которым приложено прямое напряжение смещения.

---

[1] Осаждение пленок на поверхности жидкой фазы. — *Прим. перев.*

[2] Следует отметить, что советскими авторами (см. работу [1] в дополнительной литературе к данной главе) в эксперименте получены КПД 25...27 % на каскадных структурах и на структурах с внутренним переизлучающим слоем на основе системы AlGaAs — GaAs. — *Прим. ред.*

ЛИТЕРАТУРА

К главе

1 A.K. Ghosh and T. Feng, *J. Appl. Phys.*, **44**, 2781 (1973).
2 T. Saitoh, S. Matsubara and S. Minagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 807 (1977).
3 L.L. Kazmerski, F.R. White, M.S. Ayyagiri and Y.J. Juang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 65 (1977).
4 F.C. Jain and M.A. Melehy, *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 36 (1975).
5 S. Martinuzzi and O. Mallem, *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **16**, 339 (1973).
6 T.L. Chu, S.S. Chu, G.A. Van der Leeden, C.J. Lin and J.R. Boyd, *Solid-State Electronics*, **21**, 781 (1978).
7 M. Purushottam, S.R. Das, A.K. Mukerjee and K.L. Chopra (unpublished).
8 H. Hadley, *Proc. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), Delaware (1975), p. 553.
9 A. Rohatgi, J.R. Davis, P. Rai-Choudhury, P.D. Blais and R.H. Hopkins, Study of Impurity Effects on Solar Cell by I–V Analysis, Westinghouse Research Report 78-IF5-SOLEP-R1 (May 1978).
10 C. Feldman, N.A. Blum, H.K. Charles, Jr. and F.G. Satkiewicz, *J. Electronic Materials*. **7**, 309 (1978).
11 S.R. Das, A. Banerjee and K.L. Chopra, *Solid-State Electronics*, **22**, 533 (1979).
12 S.R. Das, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, Delhi, India (1978).
13 A. Rothwarf and A.M. Barnett, Technical Report IEG/PV/TR/76/2 (1976).
14 M.J. Hampshire, *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **1**, 57 (1970).
15 F. Pfisterer, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), p. VIII-1.
16 P.J. Chen, S.C. Pao, A. Neugroschel and F.A. Lindholm, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-25**, 386 (1978).
17 A. Neugroschel, P.J. Chen, S.C. Pao and F.A. Lindholm, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-25**, 485 (1978).
18 V.P. Singh, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington (June 1978), p. 507.
19 A. Rothwarf, J. Phillips and N.C. Wyeth, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington (June 1978), p. 399.
20 R.B. Hall and V.P. Singh, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6406 (1979).
21 Development of a Thin Film Polycrystalline Solar Cell for Large Scale Terrestrial Use, University of Delaware, Report No. E(49–18)–2538 PR 76/2 (May 1977).
22 S. Martinuzzi, O. Mallem and T. Cabot, *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **36**, 227 (1976).
23 H.R. Deppe, L. Schrader and R. Kassing, *Thin Solid Films*, **27**, 287 (1975).
24 M. Purushottam, S.R. Das, A.K. Mukerjee and K.L. Chopra, *Rev. Sci. Instr.*, **53**, 1749 (1982).
25 G.L. Miller, D.V. Lang and L.C. Kimerling, *Ann. Rev. Mater Sci.* (1977), p. 377.
26 A. Rohatgi, in: *Vacuum-Surfaces-Thin Films* (Eds., K.L. Chopra and T.C. Goel), Vanity Books, New Delhi (1981), p 115.

27 P. Besomi and B. Wessels, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4305 (1980).
28 D.V. Lang, *J. Appl. Phys.*, **45**, 3023 (1974).
29 M. Ozeki, J. Komeno, A. Shibatomi and S. Ohkawa, *J. Appl. Phys.*, **50**. 4808 (1979).
30 D.S. Day, M.Y. Tsai, B.G. Streetman and D.V. Lang, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5093 (1979).
31 B.W. Wessels, *J. Appl. Phys.*, **48**, 1656 (1977).
32 C. Grill, G. Bastide, G. Sagnes and M. Rouzeyre, *J. Appl. Phys.*, **50**, 1375 (1979).
33 B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts (1967).
34 B.K. Gupta and O.P. Agnihotri, *Phil. Mag.*, **37**, 631 (1978).
35 K. Yamaguchi, H. Matsumoto, N. Nakayama and S. Ikegami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 1575 (1976).
36 R.R. Chamberlin and J.S. Skarman, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 86 (1966).
37 Y.Y. Ma and R.H. Bube, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1430 (1977).
38 P.J. Grundy and G.A. Jones, *Electron Microscopy in the Study of Materials*, The Structures and Properties of Solids, Vol. 7 (Ed., B.R. Coles), Edward Arnold Ltd. (1976).
39 V.D. Vankar, S.R. Das, P. Nath and K.L. Chopra, *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **45**, 665 (1978).
40 S.R. Das, V.D. Vankar, P. Nath and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **51**, 257 (1978).
41 Final Report, Direct Solar Energy for Large Scale Terrestrial Use, Report No. NSF/RANN/AER 72-03478 A03/FR/75, University of Delaware (October 1975), p. 65.
42 T.S. TeVelde, *Energy Conversion*, **15**, 111 (1975).
43 J.H. Richardson, *Optical Microscopy for the Materials Sciences*, Marcel Dekker, Inc., New York (1971).
44 L.C. Burton, T. Hench, G. Storti and G. Haacke, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1741 (1976).
45 T.L. Chu, J.C. Lien, H.C. Mollenkopf, S.C. Chu, K.W. Heizer, F.W. Voltmer and G.F. Wakefield, *Solar Energy*, **17**, 229 (1975).
46 F. Dutault, Ph.D. Thesis, L'Université de Haute Alsace et L'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1979).
47 M.K. Mukerjee, F. Pfisterer, G.H. Hewig, H.W. Schock and W.H. Bloss, *J. Appl. Phys.*, **48**, 1538 (1977).
48 I.G. Greenfield and W.F. Tseng, Techniques for the Determination of the Phases in the Surface Layers of CdS/Cu_2S Cells, Report No. NSF/RANN/SE/GI34872/TR 73/15, University of Delaware (December 1973).
49 F.A. Shirland, Document No: 78-9F3-CADSO-P1, Westinghouse (September 1978).
50 J.M. Titchmarsh, H.R. Pettit and G.R. Booker, Structural and Electrical Studies of Semiconductor Materials and Devices, CVD Annual Report No. RU_4-9 (October 1973 — October 1974).
51 R.O. Müller, *Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence*, Plenum Press, New York (1972).
52 K. Yamaguchi, N. Nakayama, H. Matsumoto and S. Ikegami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 1203 (1977).
53 L.L. Kazmerski, R.B. Cooper, F.R. White and A.J. Merrill, *IEEE Trans. Electron Dev.*, (April 1977), p. 496.
54 J.R. Szedon, F.A. Shirland, W.J. Biter, T.W. O'Keeffe, J.A. Stoll and S.J. Fonash, Cadmium Sulphide/Copper Sulphide Heterojunction Cell Research, Final Report, Contract No. DE-AC03-77 ET 20429 (July 1979).
55 F.G. Satkiewicz and H.K. Charles, Jr., Sputter Ion Spectrometer Analysis of Copper Sulphide/Cadmium Sulphide Solar Cell Samples, Technical Memorandum APL/JHU TG 1284, Applied Physics Laboratory, The Johns Hopkins University (October 1975).
56 H.M. Windawi, *Proc. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), Delaware (1975), p. 452.

57 E. Castel and J. Vedel, *Analysis*, **3**, 487 (1972).
58 L.F. Buldhaupt, R.A. Mickelsen, J.M. Stewart and W.S. Chen, Emerging Materials Systems for Solar Cell Applications — $Cu_{2-x}Se$, Final Report DE-AC04-79ET-23005, Boeing Aerospace Company (April 1980).
59 K.L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York (1969), pp. 732–741.
[Имеется перевод: Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках: Пер. с англ./Под ред. Т. Д. Шермергора. – М.: Мир, 1972. – 435 с.]
60 E. Shanthi, V Dutta, A. Banerjee and K.L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, **51**, 6243 (1980).
61 K. Rajkanan, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 207 (1979).
62 Development of a Thin Film Polycrystalline Solar Cell for Large Scale Terrestrial Use, Quarterly Progress Report E(49-18)-2538, University of Delaware (July 1977).
63 H.K. Charles, Jr., R.J. King and A.P. Ariotedjo, *Solar Cells*, **1**, 327 (1979).
64 E.H. Putley, *The Hall Effect and Semiconductor Physics*, Dover Publications, Inc., New York (1960).
65 R.H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1967).
[Имеется перевод: Бьюб Р. Г. Фотопроводимость твердых тел: Пер. с англ./Под ред. Т. М. Лифшица. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 558 с.]
66 T.S. Moss, G.J. Burrell and B. Ellis, *Semiconductor Opto-Electronics*, Butterworths and Co. Ltd., London (1973).
[Имеется перевод: Моос Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника: Пер. с англ./Под ред. С. А. Медведева.– М.: Мир, 1976. – 430 с.]
67 Баев И. А., Валяшко Е. Г. Исследование распределения неоднородностей в полупроводниковых кристаллах. – Физика твердого тела, 1965, т. 7, № 9, с. 2585 – 2593.
68 E.O. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1349 (1957).
69 T.L. Chu and E.D. Stokes, *J. Electronic Materials*, **7**, 173 (1978).
70 M.A. Channon, J.R. Maltby, C.E. Reed and C.G. Scott, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **8**, L39 (1975).
71 J.E. Mahan, T.W. Ekstedt, R.I. Frank and R. Kaplow, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-26**, 733 (1979).
72 S.R. Dhariwal and N.K. Vasu, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **EDL-2**, 53 (1981).
73 J.J. Oakes, I.G. Greenfield and L.D. Partain, *J. Appl. Phys.*, **48**, 2548 (1977).
74 H.W. Schock, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), p. IX-1.

К главе 2

1 L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1961).

[Имеется перевод: Холлэнд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме: Пер. с англ. – М. – Л: Госэнергоиздат, 1963. – 608 с.]

2 K.L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York (1969).

[Имеется перевод: Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках: Пер. с англ./Под ред. Т. Д. Шермергора. – М.: Мир, 1972. – 435 с.]

3 L.I. Maissel and R. Glang (Eds.), *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill Book Company, New York (1970).

[Имеется перевод: Технология тонких пленок: Справочник; В 2-х том.; Пер. с англ./Под ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. – М.: Мир, 1977.]

4 J.L. Vossen and W. Kern (Eds.), *Thin Film Processes*, Academic Press, New York (1978).

5 G.V. Planer and L.S. Phillips, *Thick Film Circuits*, Butterworths and Company, London (1972).

6 *T.J. Coutts (Ed.), Active and Passive Thin Film Devices*, Academic Press, London (1978).

7 D.E. Carlson and C.R. Wronski, in: *Amorphous Semiconductors* (Ed., M.H. Brodsky), Topics in Applied Physics, Vol. 36, Springer-Verlag, New York (1979), p. 287.

[Имеется перевод: Карлсон Д., Вронски К. Солнечные батареи из аморфного кремния. – *Аморфные полупроводники:* Пер. с англ./Под ред. А. А. Андреева, В. А. Алексеева. М.: Мир, 1982, с. 311 – 354.]

8 W. Huber and A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films*, **58**, 21 (1979).

9 L. Esaki and C.L. Chang, *Thin Solid Films*, **36**, 285 (1976).

10 D.R. Arthur, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 273 (1979).

11 M.W. Geis, D.C. Flanders and H.I. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 71 (1979).

12 H.I. Smith and D.C. Flanders, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 349 (1978).

13 K. Suzuki and M. Mizuhashi, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **21**, 158 (1978).

14 J.A. Thornton and V.L. Hedgcoth, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 117 (1976).

15 J.A. Thornton, *Proc. CdS/Cu$_2$S and CdS/Cu-Ternary Photovoltaic Cells Sub-Contractors In-Depth Review Meeting*, Washington, D.C. (1980), p. 239.

16 J. Shewchun, *Proc. Photovoltaic Advanced Research and Development Meeting*, Solar Energy Research Institute, Colorado (1979), p. 254.

17 M. Foex, *Bull. Soc. Chim.* (France), **11**, 6 (1944).

18 R.R. Chamberlin, WPAFB Contract No. AF 331657-7919 (1962).

19 J.E. Hill and R.R. Chamberlin, U.S. Patent 3 148084 (1964).

20 R.R. Chamberlin and J.S. Skarman, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 86 (1966).

21 J.S. Skarman, *Solid State Electronics*, **8**, 17 (1965).

22 R.R. Chamberlin, *Chem. Bull.*, **15**, 698 (1966).
23 R.R. Chamberlin and J.S. Skarman, *Solid-State Electronics*, **9**, 819 (1966).
24 C.S. Wu, R.S. Fiegelson and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **43**, 756 (1972).
25 C.S. Wu and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **45**, 648 (1974).
26 Y.Y. Ma and R.H. Bube, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1430 (1977).
27 R.H. Bube, F. Buch, A.L. Fahrenbruch, Y.Y. Ma and K.W. Mitchell, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-24**, 487 (1977).
28 R.S. Fiegelson, A.N. Diaye, S. Yin and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **48**, 3162 (1977).
29 F. Buch, A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **48**, 1596 (1978).
30 S.Y. Yin, A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **49**, 1294 (1978).
31 J. Bougnot, M. Perotin, J. Marucchi, M. Sirkis and M. Savelli, *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Baton Rouge (1976), p. 519.
32 M. Savelli, *Proc. Workshop on II–VI Solar Cells*, Montpellier (1979), p. I–1.
33 J. Bougnot, M. Savelli, J. Marucchi, M. Perotin, M. Marjin, O. Moris, C. Grill and R. Pommier, *Proc. Workshop on II–VI Solar Cells*, Montpellier (1979), p. II–1.
34 Oudea Coumar, Ph.D. Thesis, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier (1979).
35 P.K. Gogna, L.K. Malhotra and K.L. Chopra, *Research and Industry*, **22**, 74 (1977).
36 A. Banerjee, Prem Nath, V.D. Vankar and K.L. Chopra, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **46**, 723 (1978).
37 A. Banerjee, Prem Nath, S.R. Das and K.L. Chopra, *Proc. 7th Int. Solar Energy Congress*, New Delhi (1978); *Sun: Mankind's Future Source of Energy*, Pergamon, Oxford (1978), p. 675.
38 E. Shanthi, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *Proc. 7th Int. Solar Energy Congress*, New Delhi (1978); *Sun: Mankind's Future Source of Energy*, Pergamon, Oxford (1978), p. 698.
39 A. Banerjee, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, New Delhi (1978).
40 A. Banerjee, S.R. Das, A.P. Takoor, H.S. Randhawa and K.L. Chopra, *Solid-State Electronics*, **22**, 495 (1979).
41 E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **71**, 237 (1980).
42 E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee and K.L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, **51**, 6243 (1980).
43 K.L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya and A.P. Thakoor, *Physics of Thin Films*, Vol. 12, Academic Press, New York (1982).
44 C.M. Lampkin, *Prog. Cryst. Growth Characteristics*, **1**, 405 (1979).
45 F. Dutault, Ph.D. Thesis, L'Université de Haute Alsace et L'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1979).
46 F. Dutault and J. Lahaye, *Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Berlin (Eds., R. Van Overstraeten and W. Palz), Reidel, Holland (1979), p. 898.
47 J.C. Manifacier, L. Szepessy, J.F. Bresse, M. Perotin and R. Stuck, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 109 (1979).
48 Bodhraj, A.P. Thakoor, A. Banerjee, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *Proc. Natl. Solar Energy Convention*, Annamalai University (1980), p. 322.
49 Воробьева О. В., Бессонова Е. С. Солнцетеплозащитные стекла на основе пленок окиси железа. – Стеклои керамика, 1964, № 9, с. 9 – 13.
50 K. Chidamberam, L.K. Malhotra and K.L. Chopra, *Int. J. Energy Research*, **5**, 395 (1981).
51 J. Aranovich, A. Ortiz and R.H. Bube, *J. Vac. Sci. Tech.*, **16**, 994 (1979).
52 T.R. Vinerito, E.W. Rilu and L.H. Slack, *Am. Ceramic Soc. Bull.*, **54**, 217 (1955).
53 J Kane, H.P. Schweizer and W. Kein, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 144 (1978).
54 Корзо В. Ф., Рябова Л. А. Проводимость тонких слоев окиси индия. – Физика твердого тела, 1967, т. 9, № 3, с. 950 – 952.

55 V.F. Korzo and V.N. Chernayev, *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **20**, 695 (1973).
56 J. Kane, H.P. Schweizer and W. Kern, *J. Electrochem. Soc.*, **29**, 155 (1975)
57 Семенов В. Н., Бабенко Ю. Е., Авербах Е. М. и др. Взаимодействие с кремнием окислов металлов, полученных пульверизацией. – Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1978, т. 14, № 2, с. 256 – 258.
58 B.R. Mehta, A.P. Thakoor, D.K. Pandya and K.L. Chopra (to be published).
59 C.A. Vincent *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 515 (1972).
60 M. Van der Leij, Ph.D. thesis, Delf University (1979).
61 W.J. Deshotels, F. Augustine and A. Carlson, 2nd Quarterly Report, Contract NAS 7-203, Clevite Corp. (1963).
62. W.J. Deshotels, F Augustine, A. Carlson, J. Koening and M.P. Makowski, 3rd Quarterly Report, Contract NAS 7–203, Clevite Corp. (1963).
63 B R Pamplin, *Prog. Cryst. Growth Characteristics*, **1**, 395 (1979).
64 B.R. Pamplin and R.S. Fiegelson, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1 (1979); *Thin Solid Films*, **60**, 141 (1979).
65 E. Shanthi and K.L. Chopra (to be published).
66 R.E. Aitchison, *Australian J. Appl. Sci.*, **5**, 10 (1954).
67 A. Fischer, *Z. Natur.*, **9(a)**, 508 (1954).
68 H. Ludwig, *Silikattechnik*, **15**, 182 (1964).
69 P.W. Haayman, P.C. Van der Linden, D. Veeneman and G.H. Janssen, U.S. Patent 2772190 (1956).
70 I. Golovcenco, Gh.I. Rusu, V. Stefan and M. Rusu, *Iási. Sect. Ib. Fiz.*, **11**, 77 (1965).
71 Philips Electrical Industries, Ltd., British Patent 732566 (1955).
72 J.W. McAuley, U.S. Patent 2692836 (1954).
73 Union des Verreries Mécaniques Belges, British Patent 892708.
74 R. Groth, *Phys. Stat. Sol.*, **14**, 69 (1966).
75 W.C. Lytle and A. E. Wagner, U.S. Patent 2740731 (1956).
76 M.S. Tarnopol, U.S. Patent 2694649 (1954).
77 R.S. Berg, R.D. Nasby and C. Lampkin, *J. Vac. Sci. Tech.*, **15**, 359 (1978).
78 A.P. Thakoor, B.R. Mehta, D.K. Pandya and K.L. Chopra, Int. Conf. Metallurgical Coatings, San Francisco (1981).
79 D.E. Bode, *Proc. Natl. Elec. Conf.*, **19**, 630 (1963).
80 D.E. Bode, T.H. Johnson and B.N. Maclian, *J. Appl. Opt.*, **4**, 327 (1965).
81 D.E. Bode, *Physics of Thin Films*, Vol. 3 (Eds., G. Hass and R.E. Thun), Academic Press, New York (1966), p. 275.

[Имеется перевод: Боде Д. Е. Детекторы на основе солей свинца. – *Физика тонких пленок.* Т. 3: Пер. с англ./Под ред. В. Б. Сандомирского. М., Мир, 1968, с. 299 – 327.]

82 Китаев Г. А., Урицкая А. А., Мокрушин С. Г. Условия химического осаждения тонких пленок сульфида кадмия на твердой поверхности. – Журнал физической химии, 1965, т. 39, № 8, с. 2065 – 2066.

83 Лундин А. Б., Китаев Г. А. Кинетика осаждения тонких пленок селенида свинца. – Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1965, т. 1, № 12, с. 2107 – 2112.

84 Китаев Г. А., Мокрушин С. Г., Урицкая А. А. Экспериментальные исследования ламинарных систем. 29.Условия образования тонких пленок сульфида кадмия на поверхности стекла. – Коллоидный журнал, 1965, т. 27, № 1, с. 51 – 56.

85 Фофанов Г. М., Китаев Г. А. Анализ условий осаждения селенидов металлов из водных растворов селеносульфатом натрия. – Журнал неорганической химии, 1969, т. 14, № 3, с. 616 – 620.

86 Китаев Г. А., Терехова Т. С. Анализ условий осаждения селенида кадмия из водных растворов селеносульфатом натрия. – Журнал неорганической химии, 1970, т. 15, № 1, с. 48 – 51.

87 Китаев Г. А., Соколова Т. П. Химическое осаждение тонких пленок селенида цинка. – Журнал неорганической химии, 1970, т. 15, № 2, с. 319 – 323.

88 N.C. Sharma, D.K. Pandya, H.K. Sehgal and K.L. Chopra, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 1109 (1976).

89 N.C. Sharma, R.C. Kainthla, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **60**, 55 (1979).

90 R.C. Kainthla, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 77 (1980).

91 I. Kaur, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 943 (1980).

92 R.J. Cashman, *J. Opt. Soc. Am.*, **36**, 356 (1946).

93 D.O. Skovlin and R.A. Zingaro, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 42 (1964).

Китаев Г. А., Щербаков В. Я., Двойнин В. И. и др. Изучение состава и строения пленок сульфида кадмия, полученных химическим осаждением из раствора. – Журнал прикладной химии, 1978, т. 51, № 1, с. 18 – 22.

95 R.C. Kainthla, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, Delhi (1980).

96 N.C. Sharma, D.K. Pandya, H.K. Sehgal and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **42**, 383 (1977).

97 I. Kaur, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, New Delhi (1981).

98 N.C. Sharma, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, New Delhi (1978).

99 N.C. Sharma, D.K. Pandya, H.K. Sehgal and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **59**, 157 (1979).

100 A. Vecht, *Physics of Thin Films*, Vol. 3 (Eds., G. Hass and R.E. Thun), Academic Press, New York (1966), p. 165. [Имеется перевод: Вехт А. Методы активации и рекристаллизации пленок соединений A^{II} B^{VI}. – *Физика тонких пленок. Т. 3:* Пер. с англ./Под ред. В. Б. Сандомирскаго. М., Мир, 1968, с. 173 – 224.

101 S. Vojdani, A. Sharifnai and M. Doroudian, *Electron. Lett.*, **9**, 128 (1973).

102 N. Croitoru and S. Jakobson, *Thin Solid Films*, **56**, L5 (1979).

103 N. Nakayama, H. Matsumoto, K. Yamaguchi, S. Ikegami and Y. Hioki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 2281 (1976).

104 N. Nakayama, H. Matsumoto, A. Nakano, S. Ikegami, H. Uda and T. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 703 (1980).

105 D.W. Hamer and J.V. Biggers, *Thick Film Hybrid Microcircuit Technology*, Wiley-Interscience, New York (1972).

106 J.W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 6, Longmans-Green, New York (1957).

107 C.F. Powell, J.H. Oxley and J.M. Blocher, Jr., (Eds.), *Vapor Deposition*, Wiley, New York (1966).
[Имеется перевод: Осаждение из газовой фазы:
Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1970. – 471 с.]

108 W.M. Feist, S.R. Stiele and D.W. Readey, *Physics of Thin Films*, Vol. 5 (Eds., G. Hass and R.E. Thun), Academic Press, New York (1969), pp. 237-322. Also references therein.

[Имеется перевод: Фейст У. М., Стил С. Р., Риди Д. У.
Получение пленок химическим осаждением из паровой фазы. – *Физика тонких пленок.* Т. 5: Пер с англ./Под ред. В. Б. Сандомирского, А. Г. Ждана. М., Мир, 1972, с. 245 – 341.]

109 R.W. Christy, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1680 (1960).
110 E.S. Wajda, B.W. Kippenham and W.H. White, *IBM J. Res. Develop.*, **4**, 288 (1960).
111 J.A. Amick, E.A. Roth and H. Gossenberger, *RCA Rev.*, **24**, 473 (1963).
112 G.A. Long and T. Stavish, *RCA Rev.*, **24**, 488 (1963).
113 M.V. Sullivan and G.H. Kolb, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 62C (1968).
114 W. Kern and V.S. Ban, *Thin Film Processes* (Eds., J.C. Vossen and W. Kern), Academic Press, New York (1978), p. 257. Also references therein.
115 T.L. Chu and K.N. Singh, *Solid-State Electronics*, **19**, 837 (1976).
116 G. Eriksson, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 2651 (1971).
117 V.S. Ban and S.L. Gilbert, *J. Cryst. Growth*, **31**, 284 (1975).
118 F.C. Eversteijn, *Philips Res. Rep.*, **29**, 45 (1974).
119 F.R. Lever, *IBM J. Res. Develop.*, **8**, 460 (1964).
120 V.S. Ban, A.F. Gossenberger and J.J. Tietjen, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2471 (1972).
121 D.W. Shaw, *J. Crystal Growth*, **31**, 130 (1975).
122 W. Kern and R.S. Rossler, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 1082 (1977).
123 J.D. Filby, S. Nielsen and G.J. Rich, *The Use of Thin Films in Physical Investigations* (Ed., J.C. Anderson), Academic Press, New York (1966), p. 233.
124 J.H. Oxley, *Vapor Deposition* (Eds., C.F. Powell, J.H. Oxley and J.M. Blocher, Jr.) Wiley, New York (1966), p. 493.

[Имеется перевод: Оксли Дж. Теоретические основы процесса переноса. – *Осаждение из газовой фазы*: Пер. с англ. М., Атомиздат, 1970, с. 95 – 115.]

125 E. Sirtl, *J. Phys. Chem. Sol.*, **24**, 1285 (1967).
126 F.H. Nicoll, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1165 (1962).
127 F. Bailly, G. Cohen-Solal and J. Mimila-Arroyo, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1604 (1979).
128 J.G. May, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 710 (1965).
129 B.J. Curtis and H. Brunner, *J. Cryst. Growth*, **6**, 269 (1970).
130 J. Saraie, M. Akiyama and T. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 1758 (1972).
131 G.E. Gottlich and F. Coro, *RCA Rev.*, **24**, 585 (1963).
132 R.B. Hall and J.D. Meakin, *Thin Solid Films*, **63**, 203 (1979).
133 D.A. Cusano, *Solid-State Electronics*, **6**, 217 (1963).
134 F. Pfisterer Personal communication.
135 M. Savelli and J. Bougnot, in: *Solar Energy Conversion* (Ed., B.O. Seraphin), Topics in Applied Physics, Vol. 31, Springer-Verlag, New York (1979), p. 213.

[Имеется перевод: Савелли М., Буньо Дж. Проблемы создания фотоэлементов на основе Cu_2S/CdS. – *Преобразование солнечной энергии: Вопросы физики твердого тела*: Пер. с англ./Под ред. М. М. Колтуна, В. М. Евдокимова. М., Энергоиздат, 1982, с. 189 – 226.

136 H.W. Schock, G. Bilger, G.H. Hewig, F. Pfisterer and W.H. Bloss, *Proc. Int. Conf. Solar Electricity*, Toulouse (1976), p. 285.
137 S. Salkalachen, S. Jatar, A.C. Rastogi and V.G. Bhide, *Proc. National Solar Energy Convention*, Bombay (1978).
138 T.S. teVelde, *Energy Conversion*, **15**, 111 (1975).
139 S.R. Das, V.D. Vankar, Prem Nath and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **51**, 257 (1978).

140 A.N. Casperd and R. Hill, *Proc. 1st EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Lüxembourg (September 1977), p. 1131.
141 D.P. Saunders,.U.S. Patent 3,032,484 (1962).
142 G.L. Schnable and J.G. Javes, U.S.-Patent 3,017,332 (1962).
143 IBM Corporation, British Patent 1,052,856 (1965).
144 F.A. Lowenheim (Ed.), *Modern Electroplating*, John Wiley and Sons, New York (1974).
145 F.A. Lowenheim, *Electroplating*, McGraw-Hill Book Company (1978).
146 C.F. Coombs, Jr. (Ed.), *Printed Circuits Handbook*, McGraw-Hill Book Company, New York (1979).
147 G. Hodes, J. Manassen and D. Cahen, *Nature*, **261**, 403 (1976).
148 W.J. Danaher and L.E. Lyons, Nature, **271**, 139 (1978).
149 A.S. Baranski and W.R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 766 (1980).
150 N. Nakayama, H. Matsumoto, A. Nakavo, S. Ikegami, H. Uda and T. Yamashitä, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 703 (1980).
151 S. Saksena, D.K. Pandva and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **49**, 223 (1982).
152 C.J. Dell'Oca, D.L. Pulfrey and L. Young, *Physics of Thin Films* (Eds., M.H. Francombe and R.W Hoffmann), Academic Press, New York (1971), p. 1.
[Имеется перевод: Дель'Ока С. Дж., Пулфри Д. Л., Янг Л. Анодные окисные пленки. – *Физика тонких пленок.* Т. 6: Пер. с англ./ Под ред. В. Б. Сандомирского, А. Г. Ждана. М., Мир, 1973, с. 7 – 96.]
153 D.S. Campbell, *Handbook of Thin Film Technology* (Eds., L.I. Maissel and R. Glang), McGraw-Hill Book Company, New York (1970), p. 5.1.
[Имеется перевод: Кэмпбелл Д. С. Осаждение тонких пленок химическими методами. – Технология тонких пленок: Справочник; В 2-х том.; Пер. с англ./Под ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. М., Мир, 1977, т. 1, с. 461 – 490.]
154 G.C. Wood, J.P. O'Sullivan and B. Vaszko, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 618 (1968).
155 J.L. Whitton, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 58 (1968).
156 S. Zwerdling and S. Sheff, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 338 (1960).
157 J.D.E. Beynon, G.G. Bloodworth and I.M. McLeod, *Solid-State Electronics*, **16**, 309 (1973).
158 P.F. Schmidt and W. Michel, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 230 (1957).
159 B. Miller and A. Heller, *Nature*, **262**, 680 (1976).
160 L. Young, *Anodic Oxide Films*, Academic Press, New York (1961).
[Имеется перевод: Юнг Л. Анодные окисные пленки: Пер. с англ./Под ред. Л. Н. Закгейма, Л. Л. Одынца. – Л.: Энергия, 1967. – 232 с.]
161 D.R. Gabe, *Principles of Metal Surface Treatment and Protection*, Pergamon Press, New York (1978).
162 D.S. Campbell, Personal communication (1980).
163 H.C. Hamaker, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 279 (1948).
164 S.A. Troelstra, *Philips Tech. Rev.*, **12**, 293 (1951).
165 H. Kolemans and J.Th.G. Overbeck, *Discussions Faraday Soc.*, **18**, 52 (1954).
166 W.F. Pickard, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 105C (1968).
167 C.A. Hampel (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, Reinhold Publishing Corporation, New York (1964), p. 544.
168 T.H. Oster, U.S. Patent, 3,200,052 (1965).
169 M. Benjamin and A.B. Osborn, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 287 (1940)

170 E.W. Williams, K. Jones, A.J. Griffiths, D.J. Roughley, J.M. Bell, J.H. Steven, M.J. Huson, M. Rhodes and T. Costich, *Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conference* (Eds., R. Van Overstraeten and W. Palz.), Berlin (April 1979), p. 874.
171 H.E. Graham, Jr., U.S. Patent, 2,800,447 (1957).
172 M.N. Fredenburg, U.S. Patent, 2,800,448 (1957).
173 S.O. Dorest, U.S. Patent 2,707,703 (1955).
174 A.L. Gray, U.S. Patent 2,530,366 (1950).
175 M. Feinleib, *Trans. Faraday Soc.*, **88**, 11 (1945).
176 M. Glusurit-Werke, Belgium Patent 643,520 (1964).
177 L.R. Dawson, *J. Appl. Phys.*, **48**, 2485 (1977).
178 A. Hadini and R. Thomas, *Thin Solid Films*, **81**, 247 (1981).
179 N. Tsuya and K. Arai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 207 (1979).
180 N. Tsuya and K. Arai, *Solid State Phys.*, **13**, 237 (1978).
181 Proceedings of the Photovoltaic Advanced Research and Development Meeting, Solar Energy Research Institute, Colorado (1979).

К главе 3

1 Ch. Kühl, M. Druminski and K. Wittmaack, *Thin Solid Films*, **37**, 317 (1976).
2 A.V. Dvurechensky, N.N. Gerasimenko and L.P. Potapova, *Thin Solid Films*, **52**, 329 (1978).
3 J. Adamczewska and T. Budzynski, *Thin Solid Films*, **56**, 267 (1979).
4 W.A. Bryant, *Thin Solid Films*, **60**, 19 (1979).
5 T.L. Chu, S.S. Chu, C.L. Lin and R. Abderrassoul, *J. Appl. Phys.*, **50**, 919 (1979).
6 M. Hirose, M. Taniguchi and Y. Osaka, *J. Appl. Phys.*, **50**, 377 (1979).
7 T.L. Chu, *Proc. Symposium on the Material Science Aspects of Thin Film Systems for Solar Energy Conversion*, Tucson, Arizona (May 1974), p. 300.
8 T. Yoshihara, A. Yasuoka and H. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1603 (1980).
9 T. Warabisako, T. Saitoh, H. Itoh, N. Nakamura and T. Tokuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, Supplement 17–1, 309 (1978).
10 T.L. Chu, S.S. Chu, G.A. Van der Leeden, C.J. Lin and J.R. Boyd, *Solid-State Electronics*, **21**, 781 (1978).
11 T.I. Kamins, M.M. Mandurah and K.C. Saraswat, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 927 (1978).
12 A. Emmanuel and H.M. Pollock, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1586 (1973).
13 T.L. Chu, J.C. Lien, H.C. Mollenkopf, S.C. Chu, K.W. Heizer, F.W. Voltmer and G.F. Wakefield, *Solar Energy*, **17**, 229 (1975).
14 T.L. Chu and K.N. Singh, *Solid-State Electronics*, **19**, 837 (1976).
15 T. Saitoh, T. Warabisako, H. Itoh, N. Nakamura, H. Tamura, S. Minagawa and T. Tokuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, Supplement 16–1, 413 (1977).
16 T.L. Chu, S.S. Chu, C.L. Lin and R.M. Davis, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Colorado (November 1980), pp. 173–176.
17 R.J.C. van Zolingen and A.H.M. Kipperman, *Thin Solid Films*, **58**, 89 (1979).
18 R.J.C. van Zolingen and A.H.M. Kipperman (personal communication).
19 P.H. Fang, L. Ephrath and W.B. Nowak, *Proc. Symposium on the Material Science Aspects of Thin Film Systems for Solar Energy Conversion*, Tucson, Arizona (May 1974), pp. 351–354.
20 C. Feldman, N.A. Blum, H.K. Charles, Jr. and F.G. Satkiewicz, *J. Electronic Mat.*, **7**, 309 (1978).
21 R. Harman, V. Tvarožek, O. Vaněk, M. Kempný and J. Liday, *Thin Solid Films*, **32**, 55 (1976).
22 H.J. Hinneberg, M. Weidner, G. Hecht and Chr. Weissmantel, *Thin Solid Films*, **33**, 29 (1976).
23 K. Haberle and E. Fröschle, *Thin Solid Films*, **61**, 105 (1979).
24 G. Baccarani, B. Ricco and G. Spadini, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5565 (1978).
25 R.B. Maciolek, J.D. Heaps and J.D. Zook, *J. Electronic Mat.*, **8**, 31 (1979).
26 C.H. Seager, D.P. Ginley and J.D. Zook, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 831 (1980).
27 B.L. Grung, S.B. Schuldt, F.N. Schnut, J.D. Heaps and J.D. Zook, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Colorado

(November 1980), pp. 139–140.
28 K.R. Sarma, M.J. Rice and R.N. Legge, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Colorado (November 1980), pp. 151–152.
29 K.R. Sarma and M.J. Rice, Jr., *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-27**, 651 (1980).
30 W.R. Gass, R.E. Witkowski and I.E. Kanter, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Colorado (November 1980), pp. 177–178.
31 J.F. Mahoney, J. Perel and T. Anestos, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Colorado (November 1980), pp. 189–190.
32 A. Kubovy, J. Hamersky and B. Symersky. *Thin Solid Films*, **4**, 35 (1969).
33 D.S.H. Chan and A.E. Hill, *Thin Solid Films*, **35**, 337 (1976).
34 N.G. Dhere, N.R. Parikh and A. Ferreira, *Thin Solid Films*, **44**, 83 (1977).
35 M.A. Russak, J. Reichman, H. Witzke, S.K. Deb and S.N. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 725 (1980).
36 J. Hamersky, *Thin Solid Films*, **44**, 277 (1977); **38**, 101 (1976).
37 F.V. Shallcross, *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 309 (1966).
38 H.W. Lehmann and R. Widner, *Thin Solid Films*, **33**, 301 (1976).
39 K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **9**, 1070 (1970).
40 R.W. Glew, *Thin Solid Films*, **46**, 59 (1977).
41 C.H.J. Liu and J.H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 852 (1980).
42 B. Miller, A. Heller, M. Robbins, S. Menzes, K.C. Chang and J. Thomson, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 725 (1980).
43 G. Hodes, J. Manassen and D. Cahen, *Nature*, **261**, 403 (1976).
44 S. Chandra and R.K. Pandey, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **59**, 787 (1980).
45 R.C. Kainthla, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 277 (1980).
46 R.C. Kainthla, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, Delhi (1980).
47 N.Kh. Abriksov, V.F. Bankina, L.V. Poretskaya, L.E. Shellimova and E.V. Skudnova, *Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds*, Plenum Press, New York (1969).
48 N.G. Dhere and A. Goswami, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **7**, 398 (1969).
49 L. Däweritz and M. Dornics, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **20**, K37 (1973).
50 R. Rentzsch and H. Berger, *Thin Solid Films*, **37**, 235 (1976).
51 F.H. Gejji and D.B. Holt, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 535 (1975).
52 D.B. Holt, *Thin Solid Films*, **24**, 1 (1974).
53 T.M. Ratcheva, Yu.D. Tchistiakov, G.A. Krasulin, A.V. Vanyukuv and D.H. Djoglev, *Phys. Stat. Sol.*, **16**, 315 (1973).
54 D.B. Holt, M.I. Abdalla, F.H. Gejji and D.M. Wilcox, *Thin Solid Films*, **37**, 91 (1976).
55 D.M. Wilcox and D.B. Holt, *Thin Solid Films*, **37**, 109 (1976).
56 R.S. Feigelson, A. N'Diaye, S. Yin and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **48**, 3162 (1977).
57 N.G. Dhere, N.R. Parikh and A. Ferreira, *Thin Solid Films*, **36**, 133 (1976).
58 J. Kutra, A-Sakalas, A. Zindulis and V. Zuk, *Thin Solid Films*, **55**, 421 (1978).
59 R.C. Kainthla, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *Solid-State Electronics*, **25**, 73 (1982)
60 S.V. Svechnikov and E.B. Kaganovich, *Thin Solid Films*, **66**, 41 (1980).
61 R. Rentzsch and H. Berger, *Thin Solid Films*, **37**, 235 (1976).
62 R.C. Kainthla, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 99 (1982).
63 A.L. Fahrenbruch, *Proc. Symposium on the Materials Science Aspects of Thin Film Systems for Solar Energy Conversion*, Tucson (May 1974), p. 384.
64 G.K.M. Thutupalli and S.G. Tomlin, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **9**, 128 (1976).
65 G. Cohen-Solal, M. Barbe, D. Lincot, Y. Marfaing and R. Triboulet, *Proc. Workshop on*

the II–VI Solar Cells and Similar Compounds, Montpellier (September 1979), p. XIII-1.
66 M. Barbe, J. Dixmier, G. Cohen-Solal, C. Sella and J.C. Martin, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), p. XVI-1.
67 W. Huber and A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films*, **58**, 21 (1979).
68 T.L. Chu, S.S. Chu, Y. Pauleau, C.L. Jiang, E.D. Stokes, and R. Abderrassoul, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Colorado (November 1980), p. 213.
69 D.A. Cusano, *Solid-State Electronics*, **6**, 217 (1963).
70 D. Lincot, J. Mimila-Arroyo, R. Triboulet, Y. Marfaing, G. Cohen-Solal, and M. Barbe, *Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conference* (Eds., R. Van Overstraeten and W. Palz), Berlin (April 1979), p. 424.
71 A.L. Fahrenbruch, F. Buch, K. Mitchell and R.H. Bube, *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Scottsdale (1975), p. 490.
72 J. Mimila-Arroyo, A. Bouazzi and G. Cohen-Solal, *Rev. de Phys. Appl.*, **12**, 423 (1977).
73 N. Nakayama, H. Matsumoto, K. Yamaguchi, S. Ikegami and Y. Hioki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 2281 (1976).
74 N. Nakayama, H. Matsumoto, A. Nakano, S. Ikegami, H. Uda and T. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 703 (1980).
75 Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, *Proc. Workshop on II–VI Compound Thin Film Solar Cells*, Stuttgart (September 1978), p. 20–1.
76 M. Tsai and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3397 (1978).
77 K.J. Bachmann, E. Buehler, J.L. Shay and S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 121 (1976).
78 J.L. Shay, S. Wagner, M. Bettini, K.J. Bachmann and E. Buehler, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-24**, 483 (1977).
79 T. Saitoh, S. Matsubara and S. Minagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 807 (1977).
80 L.L. Kazmerski, F.R. White, M.S. Ayyagiri, Y.J. Juang and R.P. Patterson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 65 (1977).
81 K.R. Zanio, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Colorado (November 1980), p. 227.
82 A. Catalano, V. Dalal, E.A. Fagen, R.B. Hall, J.V. Masi, J.D. Meakin, G. Warfield and A.M. Barnett, *Proc. 1st EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Luxembourg (1977), p. 644.
83 E.A. Fagen, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6505 (1979).
84 R.H. Bube, A.L. Fahrenbruch, F.C. Wang and J. Ng, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Colorado (November 1980), p. 217.
85 N.C. Wyeth and A. Catalano, *J. Appl. Phys.*, **50**, 1403 (1979).
86 K.P. Pande, D.H. Reep, S.K. Shastry, A.S. Weiner, J.M. Borrego and S.K. Ghandhi, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-27**, 635 (1980).
87 S.K. Ghandhi, J.M. Borrego, D. Reep, Y.S. Hsu and K.P. Pande, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 699 (1979).
88 S.M. Vernon, A.E. Blakeslee and H.J. Hovel, *J. Electrochem. Soc: Accelerated Brief Communications*, **126**, 703 (1979).
89 R.D. Dupuis, P.D. Dapkus, R.D. Yingling and L.A. Mondy, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 201 (1977).
90 S.S. Chu, T.L. Chu, Y.T. Lee, C.L. Jiang and A.B. Kuper, *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego (1980), p. 1306.
91 S.S. Chu, T.L. Chu and M.S. Lan, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5805 (1979).
92 S.S. Chu, T.L. Chu, H.T. Yang and K.H. Hong, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1668 (1978).

93 S.S. Chu, T.L. Chu, C.L. Jiang, C.W. Loh, E.D. Stokes and J.M. Yu, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Collorado (November 1980), p. 205.
94 S.S. Chu, T.L. Chu and Y.T. Lee, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-27**, 640 (1980).
95 R.J. Soukup, D.M. Mosher and A.K. Kulkarni, *Thin Solid Films*, **52**, 237 (1980).
96 L. Esaki and L.L. Chang, *Thin Solid Films*, **36**, 285 (1976).
97 M. Naganuma and K. Takahashi, *Thin Solid Films*, **32**, 42 (1976).
98 D.L. Partin, J.W. Chen, A.G. Milnes and L.F. Vassamillet, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6845 (1979).
99 B.J. Baliga, R. Bhat and S.K. Ghandhi, *J. Appl. Phys.*, **46**, 3941 (1975).
100 N. Holonyak, Jr., R.M. Kolbas, E.A. Rezek, R. Chin, R.D. Dupuis and P.D. Dapkus, *J Appl. Phys.*, **49**, 5392 (1978).
101 M.L. Timmons, S.M. Bedair, J.A. Hutchby, T.S. Colpitts, M. Simons and J.R. Hauser, *Proc. SERI Contractors Review Meeting*, Research Triangle Park (March 1981).
102 H. Morkoc, A.Y. Cho and C. Radice, Jr., *J. Appl. Phys.*, **51**, 4882 (1980).
103 G.B. Stringfellow and H. Künzel, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3254 (1980).
104 H. Jäger and E. Seipp, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3317 (1978).
105 B. Balland, R. Blondeau, L. Mayet, B. DeCremoux and P. Hirtz, *Thin Solid Films*, **65**, 275 (1980).
106 J.J.J. Jang, P.D. Dapkus, R.D. Dupuis and R.D. Yingling, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3794 (1980).
107 N. Romeo, G. Sberveglieri and L. Terricone, *Thin Solid Films*, **55**, 413 (1978); *Thin Solid Films*, **43**, L15 (1977).
108 N.G. Dhere and N.R. Parikh, *Thin Solid Films*, **60**, 257 (1979).
109 P. Domens, M. Cadene, G.W. Cohen-Solal and S. Martinuzzi, *Proc. 1st EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Luxembourg (September 1977), p. 770.
110 T.H. Weng, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1820 (1979).
111 V.D. Vankar, S.R. Das, P. Nath and K.L. Chopra, *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **45**, 665 (1978).
112 L.C. Burton, T.L. Hench and J.D. Meakin, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6014 (1979).
113 A. Amith, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 353 (1978).
114 K. Mitchell, A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 909 (1975).
115 R.B. Hall, R.W. Birkmire, J.E. Phillips and J.D. Meakin, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 925 (1981).
116 S.R. Das, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, Delhi (1978).
117 G.H. Hewig and W.H. Bloss, *Thin Solid Films*, **45**, 1 (1977).
118 A.M. Casperd and R. Hill, *Proc. 1st EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Luxembourg (September 1977), p. 1131.
119 R.B. Hall, *Proc. Int. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), Delaware (1975), p. 284.
120 L.D. Partain, J.J. Oakes and I.G. Greenfield, *Proc. Int. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), Delaware (1975), p. 346.
121 W.F. Tseng, *Proc. Int. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), Delaware (1975), p. 435.
122 R. Deppe and R. Kassing, *Proc. 7th Int. Vac. Congress and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces*, Vienna (1977), p. 1927.
123 V.G. Bhide, S. Jatar and A.C. Rastogi, *Pramana*, **9**, 399 (1977).
124 E. Khwaja and S.G. Tomlin, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **8**, 581 (1975).
125 L.M. Fraas, W.P. Bleha and P. Braatz, *J. Appl. Phys.*, **46**, 491 (1975).
126 C. Wu and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **45**, 648 (1974).

127 L.C. Burton and T.L. Hench, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 612 (1976).
128 W.M. Kane, J.P. Spratt, L.W. Hershinger and I.H. Khan, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 136 (1966).
129 G. Storti and J. Culik, The Relationships Between Preparation Parameters, Operating Characteristics and Physical Processes in Cu_2S–CdS Thin Film Solar Cells, Technical Report IEC/PV/TR/76/6, University of Delaware (November 1976).
130 L.C. Burton, T. Hench, G. Storti and G. Haacke, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1741 (1976).
131 F. Dutault, Ph.D. Thesis, L'Université de Haute Alsace et L'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1979).
132 H.L. Kwok and W.C. Siu, *Thin Solid Films*, **61**, 249 (1979).
133 S. Martinuzzi, J. Oualid, F. Cabane-Brouty, A. Mostavan and J. Gervais, *Revue Phys. Appl.*, **14**, 237 (1979).
134 Oudeacoumar, Ph.D. Thesis, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Académie de Montpellier (1979).
135 R.S. Berg, R.D. Nasby and C. Lampkin, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 359 (1979).
136 A. Banerjee, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, Delhi (1978).
137 V.P. Singh and J.F. Jordan, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **EDL-2**, 137 (1981).
138 H.P. Maruska and A.R. Young, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Colorado (November, 1980), p. 135.
139 A. Banerjee, P. Nath, V.D. Vankar and K.L. Chopra, *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **46**, 723 (1978).
140 B.K. Gupta and O.P. Agnihotri, *Phil. Mag.*, **37**, 631 (1978).
141 J. Bougnot, M. Perotin, J. Marucchi, M. Sirkis and M. Savelli, *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Baton Rouge (1976), p. 519.
142 F. Dutault and J. Lahaye, *Revue Phys. Appl.*, **15**, 253 (1980).
143 M.S. Alaee and M.D. Rouhani, *J. Electronic Mat.*, **8**, 289 (1979).
144 W.W. Anderson and A.D. Jonath, Cadmium Sulphide/Copper Sulphide Heterojunction Cell Research, Final Report LMSC-D-766341, Lockheed Palo Alto Research Laboratory (June 1980).
145 R. Hill, R. Harrison, G. Jenkins and R.L. Wilson, *Proc. Intl. Conf. Future Energy Concepts*, London (1979), p. 17.
146 S. Durand, *Thin Solid Films*, **44**, 43 (1977).
147 A. Piel and H. Murray, *Thin Solid Films*, **44**, 65 (1977).
148 R. Hill, *Solid-State and Electron Dev.*, **2**, S49 (1978).
149 D.C. Cameron, W. Duncan and W.M. Tsang, *Thin Solid Films*, **58**, 61 (1979).
150 K. Ito and T. Ohsawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 11 (1977).
151 A. Yoshikawa and Y. Sakai, *J. Appl. Phys.*, **45**, 3521 (1974).
152 N. Croitoru and S. Jakobson, *Thin Solid Films*, **56**, L5 (1979).
153 Z. Porada and E. Schabowska, *Thin Solid Films*, **66**, L55 (1980).
154 I. Kaur, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, Delhi (1981).
155 I. Kaur, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 943 (1981).
156 Китаев Г. А., Щербакова В. Я., Двойнин В. И. и др. Изучение состава и строения пленок сульфида кадмия, полученных химическим осаждением из раствора. — Журнал прикладной химии, 1978, т. 51, № 1, с. 18 – 22.
157 J. Vedel, M. Soubeyrand and E. Castel, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 177 (1977).
158 Y.Y. Ma and R.H. Bube, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1430 (1977).
159 R.R. Chamberlin and J.S. Skarman, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 86 (1966).
160 A.P. Thakoor, B.R. Mehta, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *Proc. Int. Conf. Metallurgical Coatings*, San Francisco (April 1981); Thin Solid Films, **83**, 231 (1981).
161 B.R. Mehta, A.P. Thakoor, D.K. Pandya and K.L. Chopra, to be published.
162 M. Takeuchi, Y. Sakagawa and H. Nagasaka, *Thin Solid Films*, **33**, 89 (1976).

163 M. Arienzo and J.J. Loferski, *Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conference* (Eds., R. Van Overstraeten and W. Palz), Berlin (April 1979), p. 361.
164 E.W. Williams, K. Jones, A.J. Griffiths, D.J. Roughley, J.M. Bell, J.H. Steven, M.J. Huson, M. Rhodes and T. Costich, *Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conference* (Eds., R. Van Overstraeten and W. Palz), Berlin (April 1979), p. 874.
165 A. Banerjee, S.R. Das, A.P. Thakoor, H.S. Randhawa and K.L. Chopra, *Solid-State Electronics*, **22**, 495 (1979).
166 P.K. Gogna, L.K. Malhotra and K.L. Chopra, *Research and Industry*, **22**, 74 (1977).
167 F.B. Micheletti and P. Mark, *Appl. Phys. Lett.*, **10**, 136 (1967).
168 C.S. Wu, R.S. Fiegelson and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **43**, 756 (1972).
169 M. Lichtensteiger, I. Lagnado and H.C. Gatos, *Appl. Phys. Lett.*, **15**, 418 (1969).
170 N.R. Pavaskar, C.A. Menezes and A.P.B. Sinha, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 743 (1977).
171 M. Cadene, M. Ginter-Lumbreras, S. Martinuzzi, J. Vedel and M. Soubeyrand, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), V-1.
172 R.B. Shafizade, V. Ivanova and M.M. Kazinets, *Thin Solid Films*, **35**, 169 (1976).
173 R.B. Shafizade, I.V. Ivanova and M.M. Kazinets, *Thin Solid Films*, **55**, 211 (1978).
174 L.F. Buldhaupt, R.A. Mickelsen, J.M. Stewart and W.S. Chen, Emerging Materials Systems for Solar Cell Applications-$Cu_{2-x}Se$, Boeing Aerospace Company, Final Report DE-AC04-79ET-23005 (April 1980).
175 M. Savelli and J. Bougnot, in: *Problems of the Cu_2S/CdS Cell, in Solar Energy Conversion* (Ed., B.O. Seraphin), Topics in Applied Physics, Vol. 31, Springer-Verlag, New York (1979), p. 213.

[Имеется перевод: Савелли М., Буньо Дж. Проблемы создания фотоэлементов на основе Cu_2S/CdS. – *Преобразование солнечной энергии*: *Вопросы физики твердого тела*: Пер. с англ./Под ред. М. М. Колтуна, В. М. Евдокимова. М., Энергоиздат, 1982, с. 189 – 226.
176 R. Hill. in *Thin Film Solar Cells, Active and Passive Thin Film Devices* (Ed., T.J. Coutts), Academic Press, London (1978), p. 487.
177 T. Ishikawa and S. Miyatani, *J. Phys. Soc. Jap.*, **42**, 159 (1977).
178 K. Okamoto and S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12**, 1132 (1973).
179 J. Besson, T. Nguyen Duy, A. Gauthier, W. Palz, C. Martin and J. Vedel *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Scottsdale (1975), p. 468.
180 F. Guastavino, Ph.D. Thesis, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Academie de Montpellier (1974).
181 J.R. Szedon, F.A. Shirland, W.J. Biter, T.W. O'Keeffe, J.A. Stoll and S.J. Fonash, Cadmium Sulphide/Copper Sulphide Heterojunction Cell Research, Final Report No. 78-9F3-CADSO-R5, Westinghouse R&D Center (1979).
182 H.E. Nastelin, J.M. Smith and A.L. Gombach, Final Report, Contract No. NAS3-13467, Clevite Corporation (June, 1971).
183 S.R. Das, V.D. Vankar, P. Nath and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **51**, 257 (1978).
184 B. Rezig, S. Duchemin and F. Guastavino, *Solar Energy Mat.*, **2**, 53 (1979).
185 S. Couve, L. Gouskov, L. Szepessy, J. Vedel and E. Castel, *Thin Solid Films*, **15**, 223 (1973).
186 H.S. Randhawa, D.G. Brock, R.F. Bunshah, B.M. Basol and O.M. Stafsudd, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Colorado (November 1980), p. 127.
187 N. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 450 (1969).
188 S. Saxena, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *Thin Solid Films* (commun.)

189 J.F. Jordan, *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Scottsdale (1975), p. 508.
190 J. Dielman, *Proc. Int. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), Delaware (1975), p. 92.
191 J. L. Shay, S. Wagner and H.M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 89 (1975).
192 L.L. Kazmerski, R.B. Cooper, F.R. White and A.J. Merrill, *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-24**, 496 (1977).
193 A.F. Fray and P. Lloyd, *Thin Solid Films*, **58**, 29 (1979).
194 J. Piekoszewski, J.J. Loferski, R. Beaulieu, J. Beall, R. Roeslev and J. Shewchun, *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego (1980), p. 980.
195 Y. Kokubun and M. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 879 (1977).
196 L.L. Kazmerski, M.S. Ayyagiri, F.R. White and G.A. Sanborn, *J. Vac. Sci. Tech.*, **13**, 139 (1976).
197 R. Durny, A.E. Hill and R.D. Tomlinson, *Thin Solid Films*, **69**, 211 (1980).
198 W. Horig, H. Neumann and H. Sobota, *Thin Solid Films*, **48**, 67 (1978).
199 B. Pamplin and R.S. Fingleton, *Thin Solid Films*, **60**, 41 (1979).
200 F.R. White, A.H. Clarke, M.C. Graf and L.L. Kazmerski, *J. Appl. Phys.*, **50**, 544 (1979).
201 D.B. Fraser and H.D. Cook, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1368 (1972).
202 G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4086 (1976).
203 R.W. Keyes, *J. Appl. Phys.*, **30**, 454 (1959).
204 W.R. Sinclair, F.G. Peters, D.W. Stillinger and S.E. Koonee, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1096 (1965).
205 E. Leja, T. Pisarkiewicz and A. Kolodzieg, *Thin Solid Films*, **67**, 45 (1980).
206 M. Hecq and E. Porteir, *Thin Solid Films*, **9**, 341 (1972).
207 E. Giani and R. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 394 (1974).
208 J.A. Thornton and V.L. Hedgcoth, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 117 (1976).
209 N. Miyata, K. Miyaka and S. Nao, *Thin Solid Films*, **58**, 385 (1979).
210 G. Haacke, W.E. Mealmaker and L.A. Siegel, *Thin Solid Films*, **55**, 67 (1978).
211 J.L. Vossen, *RCA Review*, **33**, 289 (1971).
212 N. Miyata, K. Miyaka, K. Koga and T. Fukushima, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 918 (1980).
213 H.W. Lehmann and R. Widmer, *Thin Solid Films*, **27**, 359 (1975).
214 W.G. Haines and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **49**, 304 (1978).
215 J.L. Vossen, in: *Physics of Thin Films* (Eds., G. Hass, M.H. Francombe, and R.W. Hoffman), Vol. 9, Academic Press, New York (1976), p. 1.
216 J.C.C. Fan, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 515 (1979).
217 R.P. Howson, J.N. Avaratsiotis, M.I. Ridge and C.A. Bishop, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 161 (1979).
218 J. Aranovich, A. Ortiz and R.H. Bube, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 994 (1979).
219 E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta and K.L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, **53**, 1615 (1982).
220 E. Shanthi, A. Banerjee and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **88**, 93 (1982).
221 E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee and K.L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, **51**, 6243 (1980).
222 J.C. Manifacier, L. Szepessy, J.F. Bresse, M. Perotin and R. Staek, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 109 (1979).
223 E. Shanthi, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, Delhi (1981).
224 H. Kostlin, R. Jost and W. Lerns, *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **29**, 87 (1975).
225 R. Groth, *Phys. Stat. Sol.*, **14**, 69 (1966).
226 B.J. Baliga and S.K. Gandhi, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 941 (1976).
227 Y.S. Hsu and S.K. Gandhi, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1434 (1979).
228 A.K. Ghosh, C. Fishman and T. Feng, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3490 (1978).
229 J.C. Manifacier, M.De Murica and J.P. Fillard, *Thin Solid Films*, **41**, 127 (1977).

230 M. Mizuhashi, *Thin Solid Films*, **70**, 91 (1980).
231 H. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **9**, 1551 (1970).
232 F. Van der Maesen and C.H.M. Witmer, *Proc. 7th Int. Conf. on Physics of Semiconductors*, Paris (1964), Academic Press Inc., New York, p. 1211.
233 P. Nath and R.F. Bunshah, *Thin Solid Films*, **69**, 63 (1980).
234 J.H. Morgan and D.E. Brodie (Private communication).
235 K. Tanaka, A. Kunioka and Y. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 681 (1969).
236 H. Finkernath, *Z. Phys.*, **158**, 511 (1960).
237 V.K. Miloslavskii and A.I. Ranyuk, *Opt. Spectr.*, **11**, 289 (1961).
238 G. Helwig, *Z. Phys.*, **132**, 621 (1952).
239 M. Van der Leij, Ph.D. Thesis, Delf University (1979).
240 E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta and K.L. Chopra; *Thin Solid Films*, **71**, 237 (1980).
241 J.R. Boshell and R. Waghorne, *Thin Solid Filsms*, **15**, 141 (1973).
242 H.K. Muller, *Phys. Stat. Sol.*, **27**, 723 (1968).
243 J.E. Morris, M.I. Ridge, C.A. Bishop and R.P. Howson, *J. Appl. Phys.*, **51**, 1847 (1980).
244 A.J. Steckl and G. Mohammed, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3890 (1980).
245 A. Fischer, *Z. Natur. A*, **9**, 508 (1954).
246 R.L. Weiher and R.P. Ley, *J. Appl. Phys.*, **37**, 299 (1966).
247 Y. Ohhata, F. Shinoki and S. Yoshida, *Thin Solid Films*, **59**, 255 (1979).
248 A.J. Nozik, *Phys. Rev. B*, **6**, 453 (1972).
249 G. Haacke, *Ann. Rev. Mat. Sci.*, **7**, 73 (1977).
250 A.L. Fahrenbruch, J. Aranovich, F. Courreges, T. Chynoweth and R.H. Bube, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 281.
251 D.E. Brodie, R. Singh, J.H. Morgan, J.D. Leslie, C.J. Moore and A.E. Dixon *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego (1980), p. 468.
252 G. Haacke, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 622 (1976).
253 G. Haacke, H. Ando and W.E. Mealmaker, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1923 (1977).
254 K.L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York (1969).
[Имеется перевод: Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках: Пер. с англ./Под ред. Т. Д. Шермергора. – М.: Мир, 1972. – 435 с.]
255 L.I. Maissel and R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill Book Company, New York (1970).
[Имеется перевод: Технология тонких пленок: Справочник; В 2-том.; Пер. с англ./Под ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. М.: Мир, 1977.]
256 T.J. Coutts, in: *Active and Passive Thin Film Devices* (Ed., T.J. Coutts), Academic Press, London (1978), p. 57.
257 F. Abeles, in: *Physics of Thin Films*, Vol. 6 (Eds., M.H. Francombe and R.W. Hoffman), Academic Press, New York (1971), p. 151.
[Имеется перевод: Абелес Ф. Оптические свойства металлических пленок. – *Физика тонких пленок*. Т. 6: Пер. с англ./Под ред. В. Б. Сандомирского, А. Г. Ждана. М., Мир, 1973, с. 171 – 227.
258 D.C. Larson, in: *Physics of Thin Films*, Vol. 6 (Eds., M.H. Francombe and R.W. Hoffman), Academic Press, New York (1971), p. 81.
[Имеется перевод: Ларсон Д. К. Размерные эффекты в электропроводности тонких металлических пленок и проволок. – *Физика тонких пленок*. Т. 6: Пер. с англ./Под ред. В. Б. Сандомирского, А. Г. Ждана, М., Мир, 1973, с. 97 – 170]

259 R. Suri, A.P. Thakoor and K.L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, **46**, 2574 (1975).
260 S.I. Raider and R. Flitsch, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 58 (1976).
261 S.M. Sze, *J. Appl. Phys.*, **38**, 2951 (1967).
262 P. Gadenne, *Thin Solid Films*, **57**, 77 (1979).
263 F.E. Carlson, G.T. Howard, A.F. Turner and H.H. Schroeder, *J. Soc. Motion Picture Television Engr.*, **65**, 136 (1956).
264 E.M. Beesley, A. Makulec and H.H. Schroeder, *Illum. Engr.*, **58**, 380 (1963).
265 B.T. Barnes, *J. Opt. Soc. Am.*, **56**, 1546 (1966).
266 G. Hass and J.E. Waylonis, *J. Opt. Soc. Am.*, **50**, 1133 (1960).
267 L.G. Schulz and F.R. Tangherlini, *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 362 (1954).
268 L.G. Schulz, *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 557 (1954).
269 S. Major V. Dutta and K.C. Chopra, 1982 (to be published).
270 A.P. Roth and D.F. Williams, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6685 (1981).
271 J.B. Webb, D.F. Williams and M. Buchanan, *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 640 (1981).

К главе 4

1 P.A. Crossley, G.I. Noel and M. Wolf, Final Report NASW 1427 (1968).
2 A.G. Stanley, in: *Applied Solid State Science*, Vol. 5, Academic Press, Inc., New York (1975), p. 251.
3 R. Hill, in: *Active and Passive Thin Film Devices* (Ed., T.J. Coutts), Academic Press, London (1978), p. 487.
4 M. Savelli and J. Bougnot, in: *Solar Energy Conversion*, Topics in Applied Physics, Vol. 31 (Ed., B.O. Seraphin), Springer-Verlag, New York (1979).
[Имеется перевод: Савелли М., Буньо Дж. Проблемы создания фотоэлементов на основе Cu_2S/CdS. – *Преобразование солнечной энергии*: *Вопросы физики твердого тела*: Пер. с англ./Под ред. М. М. Колтуна, В. М. Евдокимова. М., Энергоиздат, 1982, с. 189 – 226.]
5 *Proc. Int. Workshop CdS Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), University of Delaware (1975).
6 A.M. Barnett, J.A. Bragagnolo, R.B. Hall, J.E. Phillips, and J.D. Meakin, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 419.
7 R.B. Hall, R.W. Birkmire, J.E. Phillips and J.D. Meakin, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 925 (1981).
8 R.B. Hall and J.D. Meakin, *Thin Solid Films*, **63**, 203 (1979).
9 W.J. Deshotels, F. Augustine and A. Carlson, 2nd Quarterly Report, Contract NASW 203, Clevite Corporation (1963).
10 D.C. Reynolds, G. Leies, L.T. Antes and R.E. Marburger, *Phys. Rev.*, **96**, 533 (1954).
11 W. Arndt, G. Bilger, G.H. Hewig, F. Pfisterer, H.W. Schock, J. Worner and W.H. Bloss, *Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conference* (Eds., R. Van Overstraeten and W. Palz), Berlin (April 1979), p. 826.
12 W. Arndt, G. Bilger, W.H. Bloss, G.H. Hewig, F. Pfisterer, H.W. Schock and J. Worner, *Proc. Sym. Micro*-79, Banaras Hindu University, Varanasi (January 1979).
13 J.R. Szedon, F.A. Shirland, W.J. Biter, T.W. O'Keeffe, J.A. Stoll and S.J. Fonash, Cadmium Sulphide/Copper Sulphide Heterojunction Cell Research, Final Report, Contract DE-AC03-77ET 20429 (July 1979).
14 T.S. teVelde, *Energy Conversion*, **14**, 111 (1974).
15 S.R. Das, P. Nath, A. Banerjee and K.L. Chopra, *Solid State Commun.*, **21**, 49 (1977).
16 S.R. Das, V.D. Vankar, P. Nath and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **51**, 257 (1978).
17 S.R. Das, P. Nath, A. Banerjee, V.D. Vankar and K.L. Chopra, *Proc. Int. Solar Energy Congress*, New Delhi (1978), p. 694.
18 P.K. Bhat, S.R. Das, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *Solar Energy Materials*, **1**, 215 (1979).
19 A. Banerjee, S.R. Das, A.P. Thakoor, H.S. Randhawa and K.L. Chopra, *Solid-State Electronics*, **22**, 495 (1979).
20 S.R. Das, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, Delhi (1978).
21 A.N. Casperd and R. Hill, *Proc. 1st EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Luxembourg (September 1977), p. 1131.
22 S. Martinuzzi, F. Zapien-Nataren, D. Vassilevski, B. Bouchikhi, M. Cadene, M. Moutaki and M. Rolland (Personal communication).

23 N.K. Annamalai, *Proc. CdS/Cu_2S and CdS/Cu-Ternary Photovoltaic Cells Sub-Contractors In-Depth Review Meeting*, Washington, D.C. (1980), p. 259.
24 A. Banerjee, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, Delhi (1978).
25 A. Banerjee, P. Nath, S.R. Das and K.L. Chopra, *Proc. Int. Solar Energy Congress*, New Delhi (1978), p. 675.
26 Bodhraj, A.P. Thakoor, A. Banerjee, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *Proc. Natl. Solar Energy Congress*, Annamalai (1980), p. 322.
27 S. Martinuzzi, J. Oualid, F. Cabane-Brouty, A. Mostavan and J. Gervais, *Rev. Phys. Appl.*, **14**, 237 (1979).
28 S. Martinuzzi, F. Cabane-Brouty, T. Cabot, A. Franco and J. Kalliontzis (Personal communication).
29 V.P. Singh, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 507.
30 J.F. Jordan, *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Scottsdale (1975), p. 508.
31 W. Müller, H. Frey, K. Radler and K.H. Schuller, *Thin Solid Films*, **59**, 327 (1979).
32 R. Hill, R. Harrison, G. Jenkins and R.L. Wilson, *Proc. Int. Conf. Future Energy Concepts*, London (1979), p. 17.
33 J.A. Thornton, *Proc. CdS/Cu_2S and CdS/Cu-Ternary Photovoltaic Cells Sub-Contractors In-Depth Review Meeting*, Washington, D.C. (1980), p. 221.
34 W.W. Anderson, *Proc. CdS/Cu_2S and CdS/Cu-Ternary Photovoltaic Cells Sub-Contractors In-Depth Review Meeting*, Washington, D.C. (1980), p. 239.
35 N. Croitoru and S. Jakobson, *Thin Solid Films*, **56**, L5 (1979).
36 E.W. Williams, K. Jones, A.J. Griffiths, D.J. Roughley, J.M. Bell, J.H. Steven, M.J. Huson, M. Rhodes and T. Costich, *Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Berlin (April 1979), p. 874.
37 L.C. Burton, T. Hench, G. Storti and G. Haacke, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1741 (1976).
38 S. Martinuzzi, J. Oualid, D. Sarti and J. Gervais, *Thin Solid Films*, **51**, 211 (1978).
39 S.R. Das and K.L. Chopra (unpublished).
40 L.C. Burton, T.L. Hench and J.D. Meakin, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6014 (1979).
41 J. Bougnot, M. Savelli, J. Marucchi, M. Perotin, M. Marjan, O. Maris, C. Grill and R. Pommier, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), p. II-1.
42 A. Rothwarf in Direct Solar Energy Conversion for Large Scale Terrestrial Use, Final Report No. NSF/RANN/AER 72-03478 A02/FR/75, University of Delaware (October 1975).
43 G.H. Hewig, F. Pfisterer, H.W. Schock and W.H. Bloss, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), p. VIII-I.
44 J.R. Szedon, F.A. Shirland, W.J. Biter, J.A. Stoll, H.C. Dickey and T.W. O'Keeffe, Cadmium Sulphide/Copper Sulphide Heterojunction Cell Research, Technical Progress Report No. 4, Contract EG-77-C-03-1577 (November 1978).
45 F.A. Shirland, *J. Appl. Phys.*, **50**, 4714 (1979).
46 M.K. Mukherjee, F. Pfisterer, G.H. Hewig, H.W. Schock and W.H. Bloss, *J. Appl. Phys.*, **48**, 1538 (1977).
47 R.S. Berg, R.D. Nasby and C. Lampkin, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 359 (1978).
48 Oudeacoumar, Ph.D. Thesis, Université des Sciences et Techniques du Languedoc Montpellier (1979).
49 A.P. Thakoor, Bodhraj, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *Proc. Int. Conf. Metallurgical Coatings*, San Francisco (1981), *Thin Solid Films*, **83**, 231 (1981).
50 F. Dutault, Ph.D. Thesis, L'Université de Haute Alsace et L'Université Louis Pasteur de

Strasbourg (1974).
51 B. Baron, A.W. Catalano and E.A. Fagen, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 406.
52 W.F. Tseng and I.G. Greenfield, Direct Solar Energy Conversion for Large Scale Terrestrial Use, Report No. NSF/RANN/SE/GI 34872/TR74/1 (February 1974).
53 F. Pfisterer, H.W. Schock and J. Worner, *Proc. 3rd EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Cannes (1980).
54 F.G. Satkiewicz and H.K. Charles, Jr., Sputter Ion Mass Spectrometer Analysis of Copper Sulphide/Cadmium Sulphide Solar Cell Samples, Technical Memorandum No. APL/JHU TG 1284, Johns Hopkins University (October 1975).
55 L.C. Burton, D.W. Dwight and M.V. Zeller (Personal communication).
56 S. Martinuzzi, F. Zapien-Nataren and H. Amzil, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), p. III–1.
57 E.J. Hsieh, D. Miller, K.W. Vindelov and T.G. Brown, Proc. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), University of Delaware (1975), p. 301.
58 W.W. Anderson and A.D. Jonath, Cadmium Sulphide/Copper Sulphide Heterojunction Cell Research, Final Report LMSC 0766341, Contract XJ-9-8033-1, Lockheed Palo Alto Research Laboratory (June 1980).
59 Development of a Thin Film Polycrystalline Solar Cell for Large Scale Terrestrial Use, Quarterly Progress Report E(49–18)-2538, PR 77/1 University of Delaware (July 1977).
60 H. Hadley and J. Phillips, *Proc. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), University of Delaware (1975), pp. 134, 533.
61 F.J. Bryant and R.W. Glew, *Energy Conversion*, **14**, 129 (1975).
62 F.A. Shirland, *Advanced Energy Conversion*, **6**, 201 (1966).
63 Research Directed to Stable High Efficiency CdS Solar Cells, Semi-Annual Progress Report NSF/RANN/AER 72–03478 A04, University of Delaware (March 1976).
64 Cadmium Sulphide/Copper Sulphide Heterojunction Cell Research, Final Report EG-77-C-03-1576, University of Delaware (May 1979).
65 A. Rothwarf, J. Phillips and N.C. Wyeth, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 999.
66 M.J. Robertson and J. Woods, *Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conference* (Eds., R. Van Overstraeten and W. Palz), Berlin (April 1979), p. 309.
67 C. Moses and D. Wasserman, *Solar Cells*, **1**, 218 (1980).
68 F. Pfisterer, H.W. Schock and G.H. Hewig, *Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conference* (Eds., R. Van Overstraeten and W. Palz), Berlin (April 1979), p. 352.
69 H.W. Schock, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), p. IX–1.
70 L.D. Partain, J.J. Oakes and I.G. Greenfield, *Proc. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), University of Dalaware (1975), p. 346.
71 J.J. Oakes, I.G. Greenfield and L.D. Partain, *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Scottsdale (1975), p. 454; *J. Appl. Phys.*, **48**, 2548 (1977).
72 W.D. Gill and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1694 (1970).
73 N.C. Wyeth, *Proc. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), University of Delaware (1975), p. 575.
74 S.R. Das, A. Banerjee and K.L. Chopra, *Solid State Electronics*, **22**, 533 (1979).
75 R.B. Hall and V.P. Singh, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6406 (1979).

76 F. Pfisterer, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), p. VIII-1.
77 V.P. Singh, *Proc. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), University of Delaware (1975), p. 560.
78 G. Storti and J. Culik, The Relationships Between Preparation Parameters, Operating Characteristics and Physical Processes in Cu_2S/CdS Thin Film Solar Cells, Technical Report IEC/PV/TR/76/6, University of Delaware (November 1976).
79 Development of a Thin Film Polycrystalline Solar Cell for Large Scale Terrestrial Use, Progress Report E(49–18)-2538, University of Delaware (January 1977).
80 S. Martinuzzi and O. Mallem, *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **16**, 339 (1973).
81 R.B. Hall, *Proc. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), University of Delaware (1975), p. 284.
82 F. Pfisterer, H.W. Schock and W.H. Bloss (Personal communication).
83 F. Pfisterer, G.H. Hewig and W.H. Bloss, *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Scottsdale (1975), p. 460
84 Акрамов Х. Т., Умаров Г. Я., Разыков Т. М. Влияние термообработки на некоторые свойства тонкопленочного гетероперехода Cu_xS – CdS. – Гелиотехника, 1975, № 6, с. 3 – 7.
85 J.J. Loferski, J. Shewchun, E.A. DeMeo, R. Arnott, E.E. Crisman, R. Beaulieu, H.L. Hwang and C.C. Wu, *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Baton Rouge (1976), p. 496.
86 B.G. Caswell and J. Woods, *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **44**, K47 (1977).
87 W.E. Devaney, A.M. Barnett, G.M. Storti and J.D. Meakin, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-26**, 205 (1979).
88 J. Besson, T. Nguyen Duy, A. Gauthier, W. Palz, C. Martin and J. Vedel, *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Scottsdale (1975), p. 468.
89 W. Palz, J. Besson, T. Nguyen Duy and J. Vedel, *Proc. 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Palo Alto (1973), p. 69.
90 J. Dielman, *Proc. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), University of Delaware (1975), p. 92.
91 L.D. Partain and C.E. Birchenall, *Proc. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), University of Delaware (1975), p. 355.
92 N.C. Wyeth and A.W. Catalano, *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Baton Rouge (1976), p. 471.
93 J. Marek, *Proc. 3rd EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Cannes (1980).
94 Умаров Г. Я., Акрамов Х. Т., Разыков Т. М. и др. Влияние уровня легирования базы на электрические и фотоэлектрические свойства тонкопленочного гетероперехода Cu_2S – CdS. – Гелиотехника, 1977, № 3, с. 20 – 24.
95 L.C. Burton and T.L. Hench, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 612 (1976).
96 L.C. Burton, B. Baron, W. Devaney, T.L. Hench, S. Orenz and J.D. Meaking, Studies Related to $Zn_xCd_{1-x}S$ Solar Cells, Technical Report IEC/PV/TR/76/4, University of Delaware (November 1976).
97 V.P. Singh and J.F. Jordan, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **EDL-2**, 137 (1981).
98 G.H. Hewig and W.H. Bloss (Personal communication).

99. B.G. Caswell, G.J. Russell and J. Woods, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **8**, 1889 (1975).
100 A. Rothwarf, Crystallite Size Considerations in Polycrystalline Solar Cells, Technical Report IEC/PV/TR/76/5, University of Delaware (November 1976).
101 A. Amith, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 353 (1978).
102 A. Amith, *J. Appl. Phys.*, **50**, 1160 (1979).
103 N. Nakayama, A. Gyobu and N. Morimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 1415 (1971).
104 J. Bougnot, F. Guastavino, G.M. Moussalli and M. Savelli, *Proc. Workshop on Cadmium Sulphide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions* (Eds., K.W. Boer and J.D. Meakin), University of Delaware (1975), p. 337.
105. A. Vecht, Methods of Activating and Recrystallising Thin Films of II–VI Compounds, in: *Physics of Thin Films*, Vol. 3 (Eds., G. Hass and R.E. Thun), Academic Press, New York (1966), p. 165.
[Имеется перевод: Вехт А. Методы активации и рекристализации пленок соединений $A^{II}B^{VI}$ – *Физика тонких пленок*. Т. 3 Пер. с англ./Под ред. В. Б. Сандомирского. М., Мир, 1968, с. 173 – 224.]
106 H.H. Woodbury, *J. Appl. Phys.*, **36**, 2287 (1965).
107 H. Luquet, L. Szepessy, J. Bougnot and M. Savelli, *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Scottsdale (1975), p. 445.

К главе 5

1 P.A. Crossley, G.I. Noel and M. Wolf, Final Report NASW 1427 (1968).
2 T.L. Chu, S.S. Chu, C.L. Lin and R.M. Davis, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Solar Energy Research Institute, Colorado (November 1980), p. 173.
3 K.R. Sarma, M.J. Rice and R.N. Legge, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Solar Energy Research Institute, Colorado (November 1980), p. 151.
4 M. Wolf, *Proc. 8th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Seattle (1970), p. 360.
5 J. Lindmayer and J.F. Allison, *COMSAT Tech. Rev.*, **3**, 1 (1973).
6 M.P. Godlewski, C.A. Baraona and H.W. Brandhorst, Jr., *Proc. 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Palo Alto (1973), p. 40.
7 J. Mandelkorn, J.H. Lamneck and L.R. Scudder, *Proc. 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Palo Alto (1973), p. 207.
8 J.G. Fossum, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-24**, 322 (1977).
9 C.P. Khattak and F. Schmid, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 137.
10 R.G. Seidensticker, R.E. Kothmann, J.P. McHugh, C.S. Duncan, R.H. Hopkins, P.D. Blais, J.R. Davis and A. Rohatgi, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 358.
11 B. Chalmer, H.E. LaBelle, Jr. and A.I. Mlavsky, *J. Crystal Growth*, **13–14**, 84 (1972).
12 B.H. Mackintosh, T. Swek, J.P. Kalejs, E.M. Sachs, S. Nagy and F.V. Wald, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 376.
13 *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Solar Energy Research Institute, Colorado (November 1980), p. 256.
14 T.L. Chu, S.S. Chu, E.D. Stokes, C.L. Lin and R. Abderrassoul, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 1106.
15 P.H. Robinson, R.V. D'Aiello, D. Richman and B.W. Faughan, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C (1978), p. 1111.
16 T.L. Chu, S.S. Chu, G.A. Van der Leeden, C.J. Lin and J.R. Boyd, *Solid-State Electronics*, **21**, 781 (1978).
17 T. Warabisako, T. Saitoh, H. Itoh, N. Nakamura and T. Tokuyama, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **17** (Supplement 17–1), 309 (1978).
18 P.H. Robinson, R.V. D'Aiello and D. Richman, *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego (1980), p. 54.
19 F. Schmid, C.P. Khattak and M. Basaran, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Solar Energy Research Institute, Colorado (November 1980), p. 166.
20 T.L. Chu, J.C. Lien, H.C. Mollenkopf, S.C. Chu, K.W. Heizer, F.W. Voltmer and G.F. Wakefield, *Solar Energy*, **17**, 229 (1975).
21 T.L. Chu and K.N. Singh, *Solid-State Electronics*, **19**, 837 (1976).

22 T. Saitoh, T. Warabisako, H. Itoh, N. Nakamura, H. Tamura, S. Minagawa and T. Tokuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, (Supplement 16–1), 413 (1977).
23 C. Feldman, N.A. Blum, H.K. Charles, Jr. and F. Satkiewicz, *J. Electronic Mat.*, **7**, 309 (1978).
24 R.B. Maciolek, J.D. Heaps and J.D. Zook, *J. Electronic Mat.*, **8**, 31 (1979).
25 W.A. Anderson, G. Rajeswaran, F. Kai and M. Jackson, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Solar Energy Research Institute, Colorado (November 1980), p. 185.
26 E. Fabre and Y. Baudet (Communication); E. Fabre, M. Mautref and A. Mircea, *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 239 (1975).
27 C.T. Ho, R.O. Bell and F.V. Wald, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 463 (1977).
28 C.T. Ho and J.D. Mathias, *Solid-State Electronics*, **24**, 115 (1981).
29 W.A. Anderson, G. Rajeswaran, K. Rajkanan and G. Hoeft, *IEEE Elec. Rev. Lett.*, **EDL-1**, 128 (1980).
30 C.H. Seager, D.S. Ginley and J.D. Zook, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 831 (1980).
31 S.I. Soclof and P.A. Iles, *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Scottsdale (1975), p. 56.
32 R.B. Hilborn, Jr. and J. Lin, *Proc. National Workshop on Low-Cost Polycrystalline Silicon Solar Cells*, Southern Methodist University, Dallas (May 1976), p. 246.
33 H.C. Card and E.S. Yang, *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-24**, 397 (1977).
34 H.J. Hovel, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 11; Solar Cells, Academic Press, New York (1975), p. 107.
35 T.L. Chu, H.C. Mollenkopf and S.S. Chu, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 106 (1976).
36 C.H. Seager and D.S. Ginley (unpublished).
37 H.C. Card and W. Hwang, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-27**, 700 (1980).
38 C.M. Wu, E.S. Yang, W. Hwang and H.C. Card, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-27**, 687 (1980).
39 D. Redfield, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 647 (1974).

К главе 6

1 R.C. Chittick, J.H. Alexander and H.F. Sterling, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 77 (1969).
2 W.E. Spear, P.G. LeComber, S. Kinmond and M.H. Brodsky, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 105 (1976).
3 W.E. Spear and P.G. LeComber, *Solid State Commun.*, **17**, 1193 (1975).
4 D.E. Carlson, U.S. Patent No. 4,064,521 (1977).
5 D.E. Carlson and C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 671 (1976).
6 A. Madan, S.R. Ovshinsky and E. Benn, *Phil. Mag. B*, **40**, 259 (1979).
7 K. Rajkanan, R. Singh and W.A. Anderson, *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego (1979), p. 439.
8 P. Viktorovitch and G. Moddel, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4847 (1980).
9 J.A. McMillan and E.M. Peterson, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5238 (1979).
10 P. John, I.M. Odeh, M.J.K. Thomas, M.J. Tricker, F. Riddoch and J.I.B. Wilson, *Phil. Mag. B*, **42**, 671 (1980).
11 M.H. Brodsky and P.A. Leary, *Proc. 8th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors*, Cambridge (August 1979).
12 P. John, M. Odeh, M.J.K. Thomas, M.J. Tricker, J. McGill, A. Wallace and J.I.B. Wilson, *Proc. 8th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors*, Cambridge (August 1979), Part I, p. 237.
13 R. Mosseri, C. Sella and J. Dixmier, *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **52**, 475 (1979).
14 A. Madan, J. McGill, W. Czubatyj, J. Yang and S.R. Ovshinsky, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 826 (1980).
15 J.I.B. Wilson, J. McGill and S. Kinmond, *Nature*, **272**, 152 (1978).
16 F. Riddoch, A. Wallace and J.I.B. Wilson, *Solar Cells*, **1**, 99 (1979).
17 J.I.B. Wilson and P. Robinson, *Solid-State Electronics*, **2**, 489 (1978).
18 S. Guha, K.L. Narasimhan, R.V. Navkhandewala and S.M. Pietruszko, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 572 (1980).
19 D.G. Ast and M.H. Brodsky, *Proc. 8th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors*, Cambridge (August 1979); IBM Research Report No. RC 7598 (1979); *Physics of Semiconductors* (1978), p. 1159.
20 D.A. Anderson and W.E. Spear, *Phil. Mag.*, **36**, 695 (1977); **35**, 1 (1977).
21 B.Y. Tong, *Physics in Canada*, **36**, 26 (1980).
22 D.A. Anderson, G. Moddel, M.A. Paesler and W. Paul, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 906 (1979).
23 G.H. Bauer and G. Bilger (Personal communication).
24 R. Messier and I.S.T. Tsong, Black a-Si:H Sputtered Films for Photovoltaic Solar Cells, Final Technical Progress Report No. DOE/ET/23038-4; Contract No. DE-AC03-79ET 23038 (1980).
25 *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Solar Energy Research Institute, Colorado (November 1980).
26 M.H. Brodsky and J.J. Cuomo, *IBM Technical Disclosure Bulletin*, **19**, 4802 (1977).

27 M.H. Brodsky, *Thin Solid Films*, **40**, L23 (1977).
28 M.H. Brodsky, M.A. Frisch, J.F. Ziegler and W.A. Lanford, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 561 (1977).
29 P.G. LeComber, D.I. Jones and W.E. Spear, *Phil. Mag.*, **35**, 1173 (1977).
30 D.E. Carlson, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-24**, 449 (1977).
31 C.R. Wronski, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-24**, 351 (1977).
32 T.D. Moustakas, D.A. Anderson and W. Paul, *Solid State Commun.*, **23**, 155 (1977).
33 T.D. Moustakas and W. Paul (Personal communication); *Phys. Rev. B*, **16**, 1564 (1977).
34 A.R. Moore, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 762 (1977).
35 Z.S. Jan and R.H. Bube, *J. Electronic Mat.*, **8**, 47 (1979).
36 P.G. LeComber and W.E. Spear, in: *Amorphous Semiconductors* (Ed., M.H. Brodsky), Topics in Applied Physics, Vol. 36, Springer-Verlag, Heidelberg (1979), p. 251.
Имеется перевод: Ле-Комбер П., Спир У. Легированные аморфные полупроводники. — *Аморфные полупроводники*: Пер. с англ./Под ред. А. А. Андреева, В. А. Алексеева. М., Мир, 1982, с. 311 – 354.]
37 D.E. Carlson and C.R. Wronski, in: *Amorphous Semiconductors* (Ed., M.H. Brodsky), Topics in Applied Physics, Vol. 36, Springer-Verlag, Heidelberg (1979), p. 287.
[Имеется перевод: Карлсон Д., Вронски К. Солнечные батареи из аморфного кремния. — *Аморфные полупроводники*: Пер. с англ./Под ред. А. А. Андреева, В. А. Алексеева, М., Мир, 1982, с. 355 – 411.]
38 J.I.B. Wilson, J. McGill and D. Weaire, *Adv. Phys.*, **27**, 365 (1978).
39 D.E. Carlson, *Solar Energy Materials*, **3**, 503 (1980).
40 Abstracts of Amorphous Silicon/Materials Contractor's Review Meeting, RCA Laboratories, Princeton (May 29–June 1, 1979).
41 F. Riddoch and J.I.B. Wilson, *Solar Cells*, **2**, 141 (1980).
42 R.E. Stapleton, Amorphous Silicon Solar Cells, Report No. 79-1F5-THINS-M1 (June 1979).
43 R.A. Gibson, P.G. LeComber and W.E. Spear, *Appl. Phys.*, **21**, 307 (1980).
44 H. Fritzsche, *Amorphous and Liquid Semiconductors* (Ed., J. Tauc), Plenum Press, New York (1974).
45 M.H. Cohen, H. Fritzsche and S.R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 1065 (1969).
46 E.A. Davis and N.F. Mott, *Philosophical Magazine*, **22**, 903 (1970).
47 M.H. Cohen, *J. Non-Crystalline Solids*, **4**, 391 (1970).
48 D. Emin, *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors* (Eds., P.G. Le Comber and J. Mort), Academic Press, New York (1973).
N.F. Mott, *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors* (Eds., P.G. Le Comber and J. Mort), Academic Press, New York (1973).
50 N.K. Hindley, *J. Non-Crystalline Solids*, **5**, 17 (1970).
51 L. Friedman, *J. Non-Crystalline Solids*, **6**, 329 (1971).
52 P. Nagels, *Amorphous Semiconductors* (Ed., M.H. Brodsky), Topics in Applied Physics, Vol. 36, Springer-Verlag, Heidelberg (1979).
[Имеется перевод: Нагельс П. Электронные процессы переноса в аморфных полупроводниках. — *Аморфные полупроводники*: Пер. с англ./Под ред. А. А. Андреева, В. А. Алексеева. М., Мир, 1982, 147 – 200.]
53 N.F. Mott, *Philosophical Magazine*, **19**, 835 (1969).
54 P. Nath, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, Delhi (1975).
55 K.L. Chopra and P. Nath, *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **33**, 333 (1976).
56 P.J. Zanzucchi, C.R. Wronski and D.E. Carlson, *J. Appl. Phys.*, **48**, 5227 (1977)
57 A. Triska, D. Dennison, H. Fritzsche, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **20**, 392 (1975)

58 J.I. Pankove and D.E. Carlson, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 450 (1977).
59 G.J. Clark, C.W. White, D.D.'Alfred, B.R. Appleton, C.W. Maggee and D.E. Carlson, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 582 (1977).
60 J.R. Pawlik and W. Paul, *Proc. 7th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors*, Edinburgh (1977), p. 437.
61 D.A. Anderson, T.D. Moustakas and W. Paul, *Proc. 7th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors*, Edinburgh (1977), p. 334.
62 M.A. Paesler and W. Paul, *Phil. Mag. B*, **41**, 393 (1980).
63 E.C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev. B*, **20**, (1978); *Phys. Rev. B*, **18**, 4288 (1978).
64 G.A.N. Connell and J.R. Pawlik, *Phys. Rev. B*, **13**, 787 (1976).
65 W. Paul, A.J. Lewis, G.A.N. Connell and J.D. Moustakas, *Solid State Commun.*, **20**, 969 (1976).
66 A.J. Lewis, G.A.N. Connell, W. Paul, J.R. Pawlik and R.J. Temkin, *Proc. Int. Conf. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors* (Eds., M.H. Brodsky, S. Kirkpatrick and D. Weaire), American Institute of Physics, New York (1974), p. 27.
67 S.K. Bahl and S.M. Bhagat, *J. Non-Cryst. Solids*, **17**. 409 (1975).
68 F.H. Cocks, P.L. Jones, S.F. Cogan, L.J. Dimmey, S.R. Wright, A. Korhonnen, K.D. Moore, H. Park, A.J. Scharman, P.P. Thogersen and B.L. Zalph, *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Solar Energy Research Institute, Colorado (November 1980), p. 107.
69 J.C. Knights, *Phil. Mag.*, **34**, 663 (1976).
70 C.C. Tsai, H. Fritzsche, M.H. Tanièlian, P.G. Gaczi, D.D. Persans and M.A. Vesaghi, *Proc. 7th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors*, Edinburgh (1977), p. 339.
71 M.A. Paesler, D.A. Anderson, E.C. Freeman, G. Moddel and W. Paul, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 1492 (1978).
72 W.T. Pawlewicz, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5595 (1978).
73 G. Turban, Y. Catherine and B. Grolleau, *Thin Solid Films*, **67**, 302 (1980).
74 I. Haller, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **25**, 294 (1980).
75 M.H. Brodsky, M. Cardona and J.J. Cuomo, *Phys. Rev. B*, **16**, 3556 (1977).
76 B. von Roedern, L. Ley and M. Cardona, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1576 (1977).
77 D. Weaire, *Contemporary Phys.*, **17**, 173 (1976).
78 A. Barna, P.B. Barna, G. Radnoczi, L. Toth and P. Thomas, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **41**, 81 (1977).
79 J.C. Knights and R.A. Lujan, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 244 (1979).
80 J.C. Knights, G. Lucovsky and R.J. Nemanich, *J. Non-Cryst. Solids*, **32**, 393 (1979).
81 J.C. Knights, *J. Non-Cryst. Solids*, **35–36**, 159 (1980).
82 J.C. Knights, G. Lucovsky and R.J. Nemanich, *Phil. Mag. B*, **37**, 467 (1978).
83 G. Lucovsky, R.J. Nemanich and J.C. Knights, *Phys. Rev. B*, **19**, 2064 (1979).
84 J.C. Knights, T.M. Hayes and J.C. Mikkelsen, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 712 (1977).
85 R.A. Street, J.C. Knights and D.K. Biegelsen, *Phys. Rev. B*, **18**, 1880 (1978).
86 D.K. Biegelsen, J.C. Knights, R.A. Street, C.C. Tsang and R.M. White, *Phil. Mag. B*, **37** 477 (1978).
87 J.C. Knights, *Solid State Commun.*, **21**, 983 (1977).
88 R. Tsu, M. Izu and S.R. Ovshinsky, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **25**, 295 (1980).
89 L.R. Gilbert, R. Messier and R. Roy, *Thin Solid Films*, **54**, 151 (1978).
90 P. Swab, S.V. Krishnaswamy and R. Messier, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 362 (1980).
91 R. Messier, S.V. Krishnaswamy, L.R. Gilbert and P Swab, *J. Appl. Phys.*, **51**, 161 (1980).
92 D.E. Carlson, C.W. Magee and A.R. Triano, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 688 (1979).
93 V.A. Singh, C. Weigel, J.W. Corbett and L.M. Roth, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **81**, 637 (1977).

94 M.H. Tanielian, H. Fritzsche and C.C. Tsai, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **22**, 336 (1977).
95 W. Beyer and R. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 850 (1977).
96 R.J. Loveland, W.E. Spear and A. Al-Sharboty, *J. Non-Cryst. Solids*, **13**, 55 (1973); **15**, 410 (1974).
97 W.E. Spear and P.G. LeComber, *Phil. Mag.*, **33**, 935 (1976).
98 D.L. Staebler and C.R. Wronski, *Extended Abstracts of the Fall Meeting of the Electrochemical Society*, Atlanta (October 1977), p. 805.
99 D.L. Staebler and C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 292 (1977).
100 C.R. Wronski and D.E. Carlson, *Proc. 7th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors*, Edinburgh (1977), p. 452.
101 P.G. LeComber, A. Madan and W.E. Spear, *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, 219 (1972).
102 W. Meyer and H. Neldel, *Z. Tech. Phys.*, **18**, 588 (1937).
103 J.G. Simmons, *Phys. Rev.*, **155**, 657 (1967).
104 P.G. LeComber and W.E. Spear, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 509 (1970).
105 W.E. Spear and P.G. LeComber, *J. Non-Cryst. Solids*, **8–10**, 727 (1972).
106 A. Madan, P.G. LeComber and W.E. Spear, *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 239 (1976).
107 D.E. Carlson and C.W. Magee, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 81 (1978).
108 D.E. Carlson and C.W. Magee, *Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Berlin (April 1979), p. 312.
109 J.J. Hanak and V. Korsun, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 780.
110 D.E. Carlson, *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego (1980), p. 1408.
111 D.E. Carlson and C.R. Wronski, *J. Electronic Mat.*, **6**, 95 (1977).
112 G.H. Dohler and H. Heyszenan, *Phys. Rev. B*, **12**, 641 (1975).
113 G.A. Swartz and R. Williams, *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego (1980), p. 1224.
114 H.C. Card and E.H. Roderick, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**, 1589 (1971).
115 D.L. Staebler, *J. Non-Cryst. Solids*, **35–36**, 387 (1980).
116 R.A. Street and D.K. Biegelsen, *Solid State Commun.*, **33**, 1159 (1980).
117 R.S. Crandall, R. Williams and B.E. Tompkins, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5506 (1979).
118 R. Crandall, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 607 (1980).
119 G.A. Swartz, See ref. 39.
120 T.S. Nashashibi, I.G. Austin and T.M. Searle, *Phil. Mag.*, **35**, 831 (1977).
121 Z.S. Jan, R.H. Bube and J.C. Knights, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3278 (1980).
122 J.J. Hanak, B. Faughnan, V. Korsun and J.P. Pellicane, *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego (1980), p. 1209.
123 R.H. Williams, R.R. Varma, W.E. Spear and P.G. LeComber, *J. Phys. C: Solid State*, **12**, L209 (1979).
124 W.E. Spear, *Adv. Phys.*, **26**, 312 (1977).
125 D.J. Morel, A.K. Ghosh, F. Feng, G.L. Stogryn, P.E. Purwin, R.S. Shaw and C. Fishman, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 495 (1978).
126 Y. Hamakawa, H. Okamoto and Y. Nitta, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 187 (1979).
127 D. Engemann, R. Fischer and J. Knecht, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 567 (1978).
128 J.C. Knights, R.A. Street and G. Lucokvsky, *J. Non-Cryst. Solids*, **35–36**, 391 (1980).
129 J.J. Hanak, V. Korsun and J.P. Pellicane, *Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Berlin (April 1979), p. 270.
130 K. Tanaka, S. Yamasaki, K. Nakagawa, A. Matsuda, H. Okushi, M. Matsumura and S. Iizima, *J. Non-Cryst. Solids*, **35–36**, 475 (1980).
131 M. Ohnishi, T. Fukatsu and S. Tsuda, *Proc. Electrochemical Society Meeting*, Montreal (May 9–14, 1982).
132 J.B. Webb and S.R. Das, *J. Appl. Phys.* (1983).

К главе 7

1 J.M. Woodall and H.J. Hovel, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 1000 (1975).
2 J.M. Woodall and H.J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 379 (1972); *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 447 (1975).
3 Алферов Ж. И., Андреев В. М., Каган М. Б. и др. Солнечные преобразователи на основе гетеропереходов p - $Ga_{1-x}Al_xAs$ – n-GaAs. – Физика и техника полупроводников, 1970, т. 4, № 12, с. 2378 – 2379.
4 L.W. James and R.L. Moon, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 467 (1975).
5 R.J. Stirn and Y.C.M. Yeh, *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 95 (1975).
6 C.O. Bozler and J.C.C. Fan, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 629 (1977). J.C.C. Fan, C.O. Bozler and R.W. McClelland, *Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Kissimmee (1981), p. 666.
7 S.S. Chu, T.L. Chu and Y.T. Lee, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-27**, 640 (1980).
8 S.S. Chu, T.L. Chu and M.S. Lan, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5805 (1979).
9 S.S. Chu, T.L. Chu, H.T. Yang and K.H. Hong, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1668 (1978).
10 S.S. Chu, T.L. Chu, Y.T. Lee, C.L. Jiang and A.B. Kuper, *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego (January 1980), p. 1306.
11 R.D. Dupuis, P.D. Dapkus, R.D. Yingling and L.A. Mondy, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 201 (1977).
12 K.P. Pande, D.H. Reep, S.K. Shastry, A.J. Weiser, J.M. Borrego and S.K. Ghandhi, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-27**, 635 (1980).
13 S.M. Vernon, A.E. Blakeslee and H.J. Hovel, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 703 (1979).
14 S.K. Ghandhi, J.M. Borrego, D. Reep, Y.S. Hsu and K.P. Pande, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 699 (1979).
15 J. Mimila-Arroyo, A. Bouazzi and G. Cohen-Salal, *Revue Phys. Appl.*, **12**, 423 (1977).
16 G. Cohen-Solal, M. Barbe, D. Lincot, Y. Marfaing and R. Triboulet, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), p. XIII–I.
17 H. Jager, E. Seipp and B. Füssl, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), p. XVIII–1.
18 A.L. Fahrenbruch, J. Aranovich, F. Courreges, S.Y. Yin and R.H. Bube, *Proc. 2nd European Commission Photovoltaic Solar Energy Conference* (Eds., R. Van Overstraeten and W. Palz), Berlin (April 1979), p. 608.
19 K. Yamaguchi, N. Nakayama, H. Matsumoto and S. Ikegami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 1203 (1977).
20 K. Yamaguchi, N. Nakayama, H. Matsumoto, Y. Hioki and S. Ikegami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 1397 (1975).
21 J. Bernard, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), p. XV–1.
22 F.G. Courreges, A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **51**, 2175 (1980).
23 J. Calderer, H. Luquet and M. Savelli, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), p. XIV–1.

24 A.L. Fahrenbruch, F. Buch, K. Mitchell and R.H. Bube, *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Scottsdale (1975), p. 490.
25 R.H. Bube, F. Buch, A.L. Fahrenbruch, Y.Y. Ma and K.W. Mitchell, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED–24**, 487 (1977).
26 N. Nakayama, H. Matsumoto, A. Nakano, S. Ikegami, H. Uda and T. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 703 (1980).
27 N. Nakayama, H. Matsumoto, K. Yamaguchi, S. Ikegami and Y. Hioki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 228 (1976).
28 D.A. Cusano, *Solid-State Electronics*, **6**, 217 (1963).
29 Наумов Г. П., Николаев О. В. КПД превращения энергии прямого солнечного излучения в электрическую энергию с помощью фотоэлемента из CdTe. – **Физика твердого тела**, 1961, т. 3, № 12, с. 3748.
30 J. Bernard, R. Lacon, C. Paparoditis and M. Rodot, *Revue Phys. Appl.*, **1**, 211 (1966).
31 E.W. Justi, G. Schneider and J. Secedynski, *Energy Conversion*, **13**, 53 (1973).
32 D. Bonnet and H. Rabenhorst, *Proc. Int. Colloquium on Solar Cells*, Toulouse (July 1970), p. 155; *Proc. 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Palo Alto (1971), p. 129.
33 Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Наумов Г. П. и др. Свойства $p-n$-переходов у фотоэлементов из теллуристого кадмия. – Физика твердого тела, 1960, т. 2, № 1, с. 15 – 22.
34 H. Okimura, T. Matsumae and R. Makabe, *Thin Solid Films*, **71**, 53 (1980).
35 L.F. Buldhaupt, R.A. Mickelsen, J.M. Stewart and W.S. Chen, Emerging Materials Systems for Solar Cell Applications-$Cu_{2-x}Se$, Boeing Aerospace Company, Final Report DE-AC04-79ET-23005 (April 1980).
36 E. Rickus and D. Bonnet, *Proc. Workshop on the II–VI Solar Cells and Similar Compounds*, Montpellier (September 1979), p. XX–10.
37 F.J. García and M.S. Tomar, *Thin Solid Films*, **69**, 137 (1980).
38 E.A. Fagen, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6505 (1979).
39 A. Catalano, V. Dalal, E.A. Fagen, R.B. Hall, J.V. Masi, J.D. Meakin, G. Warfield and A.M. Barnett, *Proc. 1st European Commission Photovoltaic Solar Energy Conference*, Luxembourg (1977), p. 644.
40 N.C. Wyeth and A. Catalano, *J. Appl. Phys.*, **50**, 1403 (1979).
41 *Abstracts of the Fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development Conference*, Solar Energy Research Institute, Colorado (November 1980).
42 S. Wagner, J.L. Shay, K.J. Bachmann and E. Buehler, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 229 (1975).
43 J.L. Shay, S. Wagner, M. Bettini, K.J. Bachmann and E. Buehler, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED–24**, 483 (1977).
44 K. Ito and T. Ohsawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 1259 (1975).
45 L.L. Kazmerski, F.R. White, M.S. Ayyagiri, Y.J. Juang and R.P. Patterson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 65 (1977).
46 T. Saitoh, S. Matsubara and S. Minagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 807 (1977).
47 K.J. Bachmann, E. Buehler, J.L. Shay and S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 121 (1976).
48 J.L. Shay, S. Wagner and H.M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 89 (1975).
49 S. Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato and H.M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 434 (1974).
50 Y. Kokubun and M. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 879 (1977).
51 E. Elliott, R.D. Tomlinson, J. Parkes and M.J. Hampshire, *Thin Solid Films*, **20**, 525 (1974).
52 L.L. Kazmerski, M.S. Ayyagiri and G.A. Sanborn, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **20**, 391 (1975).
53 L.L. Kazmerski, F.R. White and G.K. Morgan, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 268 (1976).
54 L.F. Buldhaupt, R.A. Mickelsen and W.S. Chen, *Proc. CdS/Cu_2S and CdS/Cu-Ternary Photovoltaic Cells Sub-Contractors In-Depth Review Meeting*, Washington, D.C. (Sep-

tember 1980), p. 1.
55 J.B. Mooney and C.W. Bates, *Proc. CdS/Cu_2S and CdS/Cu-Ternary Photovoltaic Cells Sub-Contractors In-Depth Review Meeting,* Washington, D.C. (September 1980), p. 17.
56 J.J. Loferski, *Proc. CdS/Cu_2S and CdS/Cu-Ternary Photovoltaic Cells Sub-Contractors In-Depth Review Meeting,* Washington, D.C. (September 1980), p. 37.
57 L.L. Kazmerski, R.B. Cooper, F.R. White and A.J. Merrill, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-24**, 496 (1977).
58 R.A. Mickelsen, Personal communication (July 1981).
59 L.C. Olsen and R.C. Bohara, *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Scottsdale (1975), p. 381.
60 P.H. Fang, *J. Appl. Phys.*, **45**, 4672 (1974).
61 A.K. Ghosh, D.L. Morel, T. Feng, R.F. Shaw and C.A. Rome, Jr., *J. Appl. Phys.*, **45**, 230 (1974).
62 A.K. Ghosh and T. Feng, *J. Appl. Phys.*, **44**, 2781 (1973).
63 C.W. Tang and A.C. Albrecht, *Nature*, **254**, 507 (1975).
64 R.O. Loutfy and J.H. Sharp, *J. Chem. Phys.* **71**, 1211 (1979).
65 D.L. Morel, A.K. Ghosh, T. Feng, E.L. Stogryn, P.E. Purwin, R.F. Shaw and C. Fishman, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 495 (1978).
66 M. Schoijet, *Solar Energy Materials*, **1**, 43 (1979).

К главе 8

1 J.E. Parrott, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-21**, 89 (1974).
2 P.E. Gray, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-16**, 424 (1969).
3 S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York (1969). [Имеется перевод: Зи С. М. Физика полупроводниковых приборов: Пер. с англ./Под ред. А. Ф. Трутко. — М.: Энергия, 1973. — 655 с.]
4 D.L. Pulfrey, *Photovoltaic Power Generation*, Van Nostrand-Reinhold Company, New York (1978).
5 S.R. Dhariwal, L.S. Kothari and S.C. Jain, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-23**, 504 (1976).
6 J.G. Fossum and E.L. Burgess, *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Baton Rouge (1976), p. 737
7 H.J. Hovel and J.M. Woodall, *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Baton Rouge (1976), p. 945.
8 L.W. James and R.L. Moon, *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Scottsdale (1975), p. 402.
9 J.A. Castle, *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Baton Rouge (1976), p. 751
10 R.H. Dean, L.S. Napoli and S.G. Liu, *RCA Rev.*, **36**, 324 (1975).
11 H.J. Hovel, *Solar Cells, Semiconductors and Semimetals*, Vol. 11 (Eds., A.C. Beer and R.K. Willardson), Academic Press, New York (1975), p. 139.
12 P. Shah, *Solid-State Electronics*, **18**, 1099 (1975).
13 W.W. Lloyd, *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Scottsdale (1975), p. 349.
14 *Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Silver Spring (1972).
15 R.J. Schwartz and M.D. Lammert, *Proc. IEEE Int. Electron Devices Meeting*, Washington, D.C. (1975), p. 353.
16 T.I. Chappell, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-26**, 1091 (1979).
17 H.J. Hovel, R.J. Hodgson and J.M. Woodall, *Solar Energy Materials*, **2**, 19 (1979).
18 S. Sakai and M. Umeno, *J. Appl. Phys.*, **51**, 5018 (1980).
19 M. Ariezo and J.J. Loferski, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 898.
20 S. Chiang, B.G. Carbajal and G.F. Wakefield, *13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, DC (1975), p. 1290.
21 J.J. Loferski, *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Baton Rouge (1976), p. 957.
22 S.M. Bedair, S.B. Pathak and J.R. Hauser, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-27**, 822 (1980).
23 M.F. Lamorte and D.H. Abbott, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-27**, 831 (1980).
24 G.W. Masden and C.E. Backus, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 853.
25 J.A. Cape, J.S. Harris, Jr. and R. Sahai, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists*

Conference, Washington D.C. (1978), p. 881.

26 R.L. Moon, L.W. James, H.A. Van der Plas, T.O. Yep, C.A. Antypas and U. Chai, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 859.

27 A. Bennet and L.C. Olsen, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 869.

28 E. Fanetti, C. Flores, G. Guarini, F. Paletta and D. Passoni, *Solar Cells*, **3**, 187 (1981).

29 H.A. Van der Plas, R.L. Moon, L.W. James, T.O. Yep and R.R. Fulks, *Proc. 2nd European Community Conference on Photovoltaic Solar Energy*, Berlin (1979), p. 507.

30 M.P. Vecchi, *Solar Energy*, **22**, 383 (1979).

31 L.M. Fraas and R.C. Knechtli, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 885.

32 M.F. Lamorte and D. Abbott, *Solid-State Electronics*, **22**, 467 (1979).

33 S.M. Bedair, M.F. Lamorte and J.R. Hauser, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 38 (1979).

34 J.A. Hutchby, S.M. Bedair, A.D. Brooks, R.A. Connnor, M. Dubey, F.M. Stevens and M. Simons, SERI Contractors Review Meeting, Research Triangle Park, N.C. (March 1981).

35 M.L. Timmons, S.M. Bedair, J.A. Hutchby, T.S. Colpitts, M. Simons and J.R. Hauser, SERI Contractors Review Meeting, Research Triangle Park, N.C. (March 1981).

36 A.G. Milnes, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (1978), p. 892.

37 C.H. Henry, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4494 (1980).

Дополнительная литература

1. Алферов Ж. И., Андреев В. М. Перспективы фотоэлектрического метода преобразования солнечной энергии.— *Преобразование солнечной энергии*/Под ред. акад. Н. Н. Семенова. Черноголовка, Ин-т хим. физики АН СССР, 1981, с. 7—20.
2. Лидоренко Н. С., Евдокимов В. М., Зайцева А. К., Колтун М. М., Рябиков С. В., Стребков Д. С. Новые модели солнечных элементов и перспективы их оптимизации.— Гелиотехника, 1978, № 3, с. 3—17.
3. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников.— М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1957.— 491 с.
4. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках.—М.: Физматгиз, 1963.— 496 с.
5. Васильев А. М., Ландсман А. П. Полупроводниковые фотопреобразователи.— М.: Сов. радио, 1971.— 246 с.
6. Колтун М. М. Оптика и метрология солнечных элементов.— М.: Наука, 1985.— 279 с.
7. Раушенбах Г. Справочник по проектированию солнечных батарей: Пер. с англ./Под ред. М. М. Колтуна.— М.: Энергоатомиздат, 1983.— 357 с.
8. Калинкин И. П., Алесковский В. Б., Симашкевич А. В. Эпитаксиальные пленки соединений $A^{II}B^{VI}$.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1978.— 311 с.
9. Каган М. Б., Любашевская Т. Л. О новых возможностях построения и оптимизации каскадных солнечных элементов.— Гелиотехника, 1981, № 6, с. 7—15.
10. Гаврилова И, П., Евдокимов В. М., Колтун М. М., Матвеев В. П., Макарова Е. С. Полупроводниковые фотоэлементы повышенной эффективности с тянущим полем в легированной области.— Физика и техника полупроводников, 1974, т. 8, вып. 1, с. 119—124.
11. Карпенко И. В., Колтун М. М., Тыквенко Р. Н. Перспективы и проблемы развития тонкопленочных солнечных элементов на основе $A^{II}B^{VI}$.— *Пути использования солнечной энергии:* Тез. докл. конф., Черноголовка, 17—19 февраля 1981 г.; Черноголовка, Ин-т хим. физики АН СССР, 1981, с. 39—40.
12. Комащенко В. Н., Марченко А. И., Федорус Г. А. Тонкопленочные и керамические солнечные преобразователи на основе сульфида и селенида кадмия.— Гелиотехника, 1979, № 3, с. 15—21.
13. Колтун М. М., Разыкова М. А. Электрические и фотоэлектрические свойства гетеропереходов $Cu_2S—Zn_xCd_{1-x}S$.— Гелиотехника, 1982, № 2, с. 15—22.
14. Константинова Е. М., Стратиева Н. Р., Кынев С. К., Васильев Л. В. Фотоэлементы на основе гетеропереходов в системе поликристаллический сульфид кадмия — теллурид хрома.— Гелиотехника, 1982, № 2, с. 23—25.

15. Крункс М. И., Мелликов Э. Я., Кукк П. Л., Карпенко И. В., Пучкова К. Н. Химические пульверизированные пленки CdS и CdZnS для преобразователей солнечной энергии.— *Пути использования солнечной энергии*: Тез. докл. конф., Черноголовка, 17—19 февраля 1981 г.; Черноголовка, Ин-т хим. физики АН СССР, 1981, с. 44—45.
16. Разыков Т. М. Физические свойства пленок $Zn_xCd_{1-x}S$, полученных химическим осаждением из паровой фазы в потоке водорода.— Гелиотехника, 1984, № 6, с. 13—16.
17. Азимов С. А., Мирсагатов Ш. А., Расулов Д. Т. Фотоэлектрические свойства пленочных *p*-CdTe—*n*-CdS гетеропереходов.— Гелиотехника, 1978, № 3, с. 18—24.
18. Литовченко В. Г., Попов В. Г. Исследование свойств гидрогенизированного аморфного кремния методом спектральных характеристик конденсаторной фото-э. д. с.— Физика и техника полупроводников, 1982, т. 16, вып. 4, с. 734—738.
19. Каган М. В., Королева Н. С., Нуллер Т. А. Солнечные элементы на основе эпитаксиальных пленок арсенида галлия.— Гелиотехника, 1970, № 2, с. 28—32.
20. Геришер X. Фотоэлектролиз под действием солнечного излучения при использовании полупроводниковых электродов.— *Преобразование солнечной энергии*. (Вопросы физики твердого тела): Пер. с англ./Под ред. М. М. Колтуна, В. М. Евдокимова.— М.: Энергоиздат, 1982, с. 106—150.
21. Фабр Е., Рижбург Р. Солнечные элементы с гетеропереходом $In_2O_3(n^+)$—Si(*p*).— Солнечная энергетика: Пер. с англ. и франц./Под ред. Ю. Н. Малевского, М. М. Колтуна.— М.: Мир, 1979, с. 261—266.
22. Малик А. И., Баранюк В. А., Манассон В. А. Улучшенная модель солнечных преобразователей на основе структуры In_2O_3/SnO_2—SiO_x—*n*-Si.— Гелиотехника, 1980, № 1, с. 3—4.
23. Гильман Б. И., Касаткин В. В., Сорокин Ю. В., Скоков Ю. В., Закс М. Г. Характеристики кремниевых фотопреобразователей с инверсионным слоем.— Гелиотехника, 1978, № 3, с. 31—38.
24. Мартинуцы С., Кабан-Брути Ф., Кабо Т., Франко А., Камионцис Ж. Солнечные элементы на основе двухслойной системы CdS—CdZnS с верхним слоем Cu_2S.— *Солнечная энергетика*: Пер с англ. и франц./Под ред. Ю. Н. Малевского, М. М. Колтуна.— М.: Мир, 1979, с. 332—342.
25. Колтун М. М., Гаврилова И. П., Коленкин М. Ю. Кремниевые фотоэлементы с многослойными селективными покрытиями.— Журн. прикл. спектроскопии, 1982, т. 37, № 2, с. 340—343.
26. Колтун М. М., Арсенин В. В., Абдурахманов Б. М. Кремниевые солнечные элементы на эпитаксиальных структурах.— Гелиотехника, № 5, 1981, с. 87—91.

Предметный указатель

Анализ химического состава 26—30
Анодирование 124
— константа роста пленки 124, 125
Арсенид галлия
— — пленки 157—159
— — солнечные элементы 336—340

Барьер
— изотипный тыльный 372
— Шоттки 319, 336, 348, 359
— энергетический 9, 139, 141, 253, 265, 287, 323, 339, 340, 347, 348, 360

Границы зерен 137, 138, 152, 155, 159, 166, 185, 197, 198, 199, 201, 207, 208, 281, 285, 340
— — пассивация 285, 338
Графоэпитаксия 50

Длина свободного пробега
— — — атомов остаточного газа 40
— — — электронов проводимости 206, 207

Испарение вакуумное 39—47

Константа равновесия 70
Концентрация
— дырок 186—195
— электронов 186—195, 196—201
Коэффициент
— диодный 241, 252, 253, 283—286, 321, 322, 339, 340, 345, 347, 353, 358, 361
— заполнения вольт-амперной характеристики 269, 279, 324, 326, 327, 362-365
— — — — влияние
— — — — — интенсивности излучения 370, 372, 377
— — — — — спектрального состава излучения 240
— — — — — термообработки 254, 358
— — — — — уровня легирования 281
— заполнения пленки веществом 210, 216
— отражения 202, 210, 212—215
— поглощения 31, 142, 144, 149, 182, 309, 318
— пропускания 31, 171, 181, 202—204, 210—212
— распыления 51, 52
— собирания носителей заряда 243—245, 321, 329, 353, 357, 360, 375, 376, 379
— — — — влияние обратного напряжения смещения 244
— температурный удельного сопротивления 206, 211
— увеличения площади перехода 15
КПД 269, 279, 326, 327, 365, 390—394
— влияние
— — интенсивности излучения 241, 242, 373
— — микроструктуры 267, 270
— — температуры 243, 372
— уровни равных значений 385
Кремний
— аморфный 291
— — зонная структура 293
— — методы получения 112, 299—305
— — носители заряда
— — — — время жизни 316
— — — — подвижность 315
— — плотность
— — — вещества 307
— — — энергетических состояний 316, 318
— — подложки 305
— — проводимость

— — — механизмы 295—299
— — — удельная 312—315
— — разложение 316
— — солнечные элементы 317—334
— — — — деградация 330
— — — — каскадные 332
— — — — КПД 326, 327
— — — — легирующие примеси 324, 325
— — — — потери энергии 325, 328—330
— — — — с барьером Шоттки 319
— — — — с *p—i—n*-структурой 320
— — — — со структурой металл—диэлектрик—полупроводник 319
— — — — спектральная чувствительность 321, 329
— — — — температура подложки 324
— — состав 308
— — структура 306
— поликристаллический 134
— — получение 134
— — свойства
— — — оптические 141—143
— — — структурные 135—137
— — — электрические 137—141
— — солнечные элементы 274—290
— — — — гидрогенизация 285
— — — — изготовление 277, 278
— — — — легирование 281
— — — — микроструктура 281
— — — — обзор работ 275—277
— — — — потери энергии 287—289
— — — — фотоэлектрические характеристики 278—282
— — — — — — — влияние интенсивности излучения 282
Критерий качества прозрачных проводящих пленок 194, 204

Линия
— гидроксида 73
— комплексного соединения 73

Масс-спектроскопия вторичных ионов 28, 30, 235
Метод
— возбуждения тока световым лучом 36
— вытягивания лент из расплава 130
— наведения тока электронным лучом 35, 37, 345
Микроанализатор электронно-зондовый 26, 27, 30
Микроскопия электронная
— — просвечивающая 23
— — растровая 23, 25
Микроструктура пленок 22—26, 107, 131, 135, 143, 150, 154, 156, 158, 159, 173, 176, 179, 180, 183, 186, 201, 228—233, 281, 307, 308

Напряжение холостого хода 269, 279, 326, 327, 362—365, 392, 393
— — — влияние
— — — — микроструктуры 268, 281
— — — — площади перехода 267
— — — — температуры 243
— — — — термообработки 255, 358
— — — — уровня легирования 260, 261, 281
— — — затухание 34
Носители заряда
— — неосновные 34—37
— — — время жизни 34, 316, 325, 371
— — — диффузионная длина 34—37, 141, 245—247, 280, 325, 339, 348, 350, 353, 360, 371
— — туннелирование 219, 252

Обедненный слой
— — емкость 11, 247—252
— — ширина 247—252, 361
Оже-спектроскопия 27, 30, 234
Оксид меди
— — получение 359
— — солнечные элементы 359, 360
Оптическая ширина запрещенной зоны в пленках
— — — — — — аморфного кремния 318
— — — — — — диэлектриков 216
Ориентация пленок, кристаллографическая 135, 143, 150, 154, 156, 158, 159, 180, 183, 186, 196—201
Осаждение
— из раствора 69
— — — влияние
— — — — значения pH 76
— — — — комплексообразующего агента 70, 71, 76
— — — — подложки 77
— — — — температуры 78
— — — кинетика 74
— — — пленок 81, 82
— — — — многокомпонентных соединений 79
— — — — оксидов 81
— — — — селенидов и сульфидов 71—74
— — — — содержащих легирующую примесь 79
— — — химические аспекты 70
— ионное 57
— кремния с последующим отделени-

ем пленки от подложки 132
— плазменное 111, 301, 303
— химическое
— — автокаталитическое 124
— — из паровой фазы 91
— — — — — легирование 105
— — — — — парциальное давление реагентов 105
— — — — — подложка
— — — — — — — ориентация 103
— — — — — — — температура 103
— — — — — получение
— — — — — — — диэлектриков 111
— — — — — — — металлов 108
— — — — — — — полупроводников 107
— — — — — — — сплавов 105
— — — — — реакции
— — — — — — — восстановления 96
— — — — — — — газотранспортные 98
— — — — — — — — в квазизамкнутом объеме 111
— — — — — — — кинетика 103—105
— — — — — — — полимеризации 97
— — — — — — — разложения 95
— — — — — — — термодинамика 102
— — — — — типы систем 99
— электрогидродинамическое 131

— электролитическое 115
— — металлов 118
— — полупроводников 118, 131
— — сплавов 118
— эпитаксиальное 47
— — газотранспортное в квазизамкнутом объеме 111
— — из жидкой фазы 129
— — методом «горячих стенок» 48
— — молекулярно-лучевое 48
Отношение темнового удельного сопротивления пленки к световому 146, 167, 175, 201

Печать трафаретная 82
— — оборудование 85
— — подложки 83
— — трафареты 86—88
— — характеристики пасты 91, 92
Подвижность носителей заряда
— — — в аморфном кремнии 315
— — — при прыжковом механизме проводимости 297
— — — — рассеянии границами зерен 139, 152, 155, 159, 166, 185, 197, 199
— — — — — — ионами примесей 201
Показатель
— поглощения 31, 153, 170, 210, 213—215
Покрытия просветляющие 225, 278, 281, 337, 350, 356, 373, 392
Постоянная кристаллической решетки 145, 153, 156, 172, 175, 177, 196
Потенциал диффузионный 9, 13, 250, 330, 347, 360
Проводимость
— ионная Cu_2S 178
— механизмы
— — в аморфных материалах 295—299
— — в зоне делокализованных состояний 295
— — в пленках диэлектриков 216
— — — — металлов 205—209
— — прыжковый 297
— — — с переменной длиной прыжка 298
— удельная 137, 178, 205, 312
— — аморфного кремния 312—315
Прозрачный проводящий оксид 185
— — — индия и олова 198
— — — кадмия 196
— — — критерий качества пленок 194, 204
— — — олова 196
— — — получение 195
— — — цинка 200
Произведение
— ионное 70
— растворимости 70
Проницаемость диэлектрическая 216
Пульверизация с последующим пиролизом 58
— — — — осаждение 59, 132
— — — — — — оксидов 63, 68
— — — — — — селенидов и сульфидов 62, 132
— — — — — — совместное 66
— — — — подложки 64
— — — — скорость роста пленок 64
— — — — состав пленок 65

Работа выхода 206, 211
Распыление
— ионное 51
— — в тлеющем разряде 53
— — высокочастотное 56
— — коэффициент распыления 51, 52
— — реактивное 58
— — скорость процесса 52, 53
— ионно-лучевое 56
— магнетронное 55
Реакция замещения в поверхностном слое 113—115
Рекомбинация
— излучательная 328
— на поверхности раздела

— — — — скорость 9, 252, 271
Ричардсона постоянная 9

Связи химические ненасыщенные 299, 325
Сдвиг
— Бурштейна—Мосса 196, 198—200
— стоксов 380, 381
Селенид
— кадмия 143
— — получение 143
— — свойства 143—150
— — солнечные элементы 346—348
— меди 175
— — пленки 175, 176
— — солнечные элементы 346—348
— меди и индия 182
— — — — получение 183
— — — — свойства 183—185
— — — — солнечные элементы 354—359
Сопротивление
— последовательное 241, 358, 370
— слоевое 138, 194
— удельное 186—195, 196—201, 205—209
— — температурный коэффициент 206, 211
— шунтирующее 241, 358
Спектроскопия
— емкостная глубоких уровней 17—21
— электронная для химического анализа 27, 30, 234
Станнат кадмия 200
Структура кристаллической решетки 22, 109, 135, 143, 150, 153, 156, 158, 159, 172, 175, 177, 183, 186, 196—201
Сульфид
— кадмия 159
— — получение 159
— — свойства
— — — оптические 170
— — — структурные 159
— — — электрические 164
— — солнечные элементы 220—273
— — сплавы 172
— меди 176
— — диффузионная длина неосновных носителей заряда 181
— — ионная проводимость 178
— — получение 179
— — потенциал разложения 178
— — свойства
— — — оптические 181
— — — структурные 179
— — — электрические 180
— — солнечные элементы 220—273
— — — — влияние на характеристики
— — — — — — — — напряжения смещения 244, 251
— — — — — — — — интенсивности излучения 241, 243, 250
— — — — — — — — состава Cu_xS 246, 257—259
— — — — — — — — спектрального состава излучения 240, 243, 250
— — — — — — — — температуры 241, 243
— — — — емкость 247
— — — — конструкции 223
— — — — изготовление 222—228
— — — — коэффициент
— — — — — собирания носителей заряда 243—245
— — — — — увеличения площади перехода 250, 251
— — — — КПД 236—243, 269
— — — — легирование 260
— — — — микроструктура 228, 265
— — — — на основе сплава $Zn_xCd_{1-x}S$ 261
— — — — обзор работ 220—222
— — — — пересечение темновой и световой вольт-амперных характеристик 240
— — — — подложки 224
— — — — потери энергии 271—273
— — — — состав 233, 257, 261
— — — — спектральная чувствительность 243
— — — — термообработка 246, 249, 254
— — — — удельное сопротивление CdS 259
— — — — энергетическая зонная диаграмма 270

Теллурид кадмия 150
— — получение 150
— — свойства 150—153
— — солнечные элементы 340—346
Ток
— короткого замыкания 269, 279, 326, 327, 362—365, 392, 393
— — — влияние
— — — — интенсивности излучения 241, 282, 360, 369, 372
— — — — легирования 261
— — — — микроструктуры 267
— — — — температуры 243
— — — — термообработки 255
— обратный, насыщения 8, 241, 252, 253, 283—287, 323, 340, 347, 358, 361

Толщина критическая металлической пленки 209

Фосфид
— индия 153
— — пленки 153—155
— — солнечные элементы 349—354
— цинка 155
— — пленки 155—157
— — солнечные элементы 348—349
Фотопроводимость 33, 137, 147, 166, 167, 313—315, 318
Фото- э. д. с. поверхностная 33
Функция распределения атомов, радиальная 306

Характеристики вольт-амперные 8—11
— — влияние
— — — интенсивности излучения 241
— — — температуры 241

Электрофорез 126—128
Элементы солнечные
— — каскадные 382
— — — интегральные 387
— — — — спектральная чувствительность 393
— — — на основе
— — — — — аморфных полупроводников 317—334, 454, 455
— — — — — системы с расщеплением спектра 383
— — — несбалансированные 389
— — — с последовательным расположением элементов 383
— — — сбалансированные 389
— — многопереходные с V-образными канавками 374
— — на основе
— — — — кремния
— — — — — — аморфного 317—334
— — — — — — поликристаллического 274—290
— — — — органических полупроводников 360, 361, 366
— — — — селенида
— — — — — — кадмия 346—348
— — — — — — меди 346—348
— — — — — — меди и индия 354—359
— — — — — — цинка и индия 346—348
— — — — сульфидов кадмия и меди 220—273
— — — — теллурида кадмия 340—346
— — — — фосфида
— — — — — — индия 349—354
— — — — — — цинка 348—349
— — со слоем люминофора 378
— — с отражающим контактом 223
— — — — — — тыльно-барьерные 223
— — — — — — фронтально - барьерные 223
Энергия
— активации 137—140, 147, 155, 156, 166, 169, 312, 315
— механизмы потерь 271—273, 287—289, 325, 328—330, 385
— сродства к электрону 216, 348
Эффект
— пересечения темновой и световой вольт-амперных характеристик 240
— Пула—Френкеля 168, 218, 312, 321

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода 5

Глава 1 Анализ свойств электронно-дырочных переходов и исследование характеристик полупроводниковых материалов . . . 7

1.1 Введение 7
1.2 Анализ свойств переходов 8
1.2.1 Анализ вольт-амперных характеристик 8
1.2.2 Емкостные измерения 11
1.2.3 Емкостная спектроскопия глубоких уровней 17
1.3 Исследование характеристик материалов 21
1.3.1 Структурные характеристики 21
1.3.2 Анализ состава материалов 26
1.3.3 Оптические характеристики 31
1.3.4 Электрические и оптоэлектронные характеристики 32

Глава 2 Методы осаждения тонких пленок 38

2.1 Введение 38
2.2 Физическое осаждение из паровой фазы 39
2.2.1 Вакуумное испарение 39
2.2.2 Эпитаксиальное осаждение 47
2.2.3. Методы ионного распыления 51
2.3 Методы химического осаждения 58
2.3.1 Пульверизация с последующим пиролизом 58
2.3.2 Осаждение пленок из раствора . : 69
2.3.3 Получение пленок методом трафаретной печати 82
2.3.4 Химическое осаждение из паровой фазы 91
2.3.5 Реакция замещения 113
2.3.6 Электролитическое осаждение 115
2.3.7 Анодирование 124
2.3.8 Электрофорез 126
2.4 Методы осаждения из жидкой фазы 129
2.5 Другие методы осаждения 131
2.5.1 Кремний (Si) . : : : 131
2.5.2 Сульфид кадмия (CdS) 132

Глава 3 Физические свойства тонких пленок, применяемых в солнечных элементах 134

3.1 Введение 134
3.2 Полупроводниковые пленки 134
3.2.1 Кремний (Si) 134

3.2.2 Селенид кадмия (CdSe) 143
3.2.3 Теллурид кадмия (CdTe) 150
3.2.4 Фосфид индия (InP) 153
3.2.5. Фосфид цинка (Zn_3P_2) 155
3.2.6 Арсенид галлия (GaAs) 157
3.2.7 Сульфид кадмия (CdS) 159
3.2.8 Селенид меди (Cu_2Se) 175
3.2.9 Сульфид меди (Cu_2S) 176
3.2.10 Селенид меди и индия ($CuInSe_2$) 182
3.3 Прозрачные проводящие оксиды 185
3.3.1 Оксид кадмия (CdO) 196
3.3.2 Оксид олова (SnO_2) 196
3.3.3. Оксид индия (In_2O_3) 198
3.3.4 Станнат кадмия (Cd_2SnO_4) 200
3.3.5 Оксид цинка (ZnO) 200
3.4 Кинетические явления в металлических пленках 203
3.4.1 Электрические свойства 205
3.4.2 Оптические свойства 210
3.5 Диэлектрические пленки 215
3.5.1 Электронные свойства 216
3.5.2 Оптические свойства 219

Глава 4 Солнечные элементы на основе сульфида меди 220

4.1 Введение 220
4.2 Методы изготовления 222
4.2.1 Конструкции элементов 223
4.2.2 Элементы, получаемые вакуумным испарением 224
4.2.3 Элементы, получаемые методом пульверизации с последующим пиролизом 227
4.3 Физические модели 228
4.3.1 Микроструктура 228
4.3.2 Анализ состава 233
4.4 Фотоэлектрические характеристики 236
4.4.1 Вольт-амперные характеристики 236
4.4.2 Спектральная чувствительность 243
4.4.3 Диффузионная длина неосновных носителей заряда 245
4.4.4 Емкостные измерения 247
4.4.5 Анализ вольт-амперных характеристик 252
4.5 Влияние различных способов обработки и свойств используемых материалов на характеристики элементов 254
4.5.1 Термообработка 254
4.5.2 Состав Cu_xS 257
4.5.3 Удельное сопротивление CdS 259
4.5.4 Легирование 260
4.5.5 Состав сплава $Zn_xCd_{1-x}S$ 261
4.5.6 Микроструктура 265
4.6 Энергетическая зонная диаграмма и механизмы потерь . . . 270
4.7 Выводы 273

Глава 5 Тонкопленочные поликристаллические кремниевые солнечные элементы 274

5.1 Введение 274
5.2 Современное состояние разработок массивных кремниевых солнечных элементов 275
5.3 Технология изготовления 277
5.4 Эффективность фотоэлектрического преобразования солнечного излучения 278
5.4.1 Фотоэлектрические характеристики 278

5.4.2 Анализ свойств перехода 283
5.4.3 Механизмы потерь . : 287
5.5 Направения дальнейших исследований 289

Глава 6 Солнечные элементы на основе аморфного кремния . . . 291
6.1 Введение 291
6.2 Кинетические явления в аморфных материалах 292
6.2.1 Модели энергетических зон 293
6.2.2 Электронные свойства 295
6.3 Осаждение гидрогенизированного аморфного кремния 299
6.3.1 Осаждение в тлеющем разряде 301
6.3.2 Высокочастотное ионное распыление 302
6.3.3 Пиролиз силана 303
6.3.4 Кинетика процесса осаждения в тлеющем разряде 303
6.3.5 Влияние подложки 305
6.4 Свойства пленок гидрогенизированного аморфного кремния . . 306
6.4.1 Структурные свойства 306
6.4.2 Состав пленок 308
6.4.3 Оптические свойства 309
6.4.4 Электрические свойства 311
6.5 Солнечные элементы на основе гидрогенизированного аморфного кремния 317
6.5.1 Конструкции элементов 319
6.5.2 Фотоэлектрические характеристики 320
6.5.3 Механизмы потерь 325
6.5.4 Стабильность элементов 330
6.6 Новые разработки 331
6.6.1 Новые материалы 331
6.6.2 Новые технологические методы 331
6.6.3 Новые конструкции преобразователей 332
6.7 Направления дальнейших исследований 333

Глава 7 Новые типы солнечных элементов 335
7.1 Введение 335
7.2 Арсенид галлия (GaAs) 336
7.2.1 Процесс изготовления 336
7.2.2 Фотоэлектрические характеристики 338
7.2.3 Анализ характеристик перехода 339
7.3 Теллурид кадмия (CdTe) 340
7.3.1 Процесс изготовления 342
7.3.2 Фотоэлектрические характеристики 344
7.3.3 Анализ характеристик перехода 345
7.4 CdSe, $Cu_{2-x}Se$, $ZnIn_2Se_4$ 346
7.5 Фосфид цинка (Zn_3P_2) 348
7.6 Фосфид индия (InP) 349
7.6.1 Процесс изготовления 351
7.6.2 Фотоэлектрические характеристики 351
7.7 Селенид меди и индия ($CuInSe_2$) 354
7.7.1 Процесс изготовления 355
7.7.2 Фотоэлектрические характеристики 356
7.8 Оксид меди (Cu_2O) 359
7.9 Органические полупроводники 360
7.10 Направления дальнейших исследований 366

Глава 8 Новые направления в разработке высокоэффективных солнечных элементов 368
8.1. Введение 368
8.2 Эффекты, вызываемые высоким уровнем интенсивности излучения 369

8.3 Новые конструкции обычных солнечных элементов 374
8.3.1 Многопереходные солнечные элементы с фотоактивным слоем из материала одного вида 374
8.3.2 Изменение спектрального состава излучения с помощью люминофоров 378
8.4. Каскадные солнечные элементы со сверхвысоким КПД . . . 382
8.4.1 Системы на основе оптических фильтров и набора солнечных элементов . : . : : 383
8.4.2 Интегральные каскадные солнечные элементы 387

Литература 395

Дополнительная литература 430

Предметный указатель 432

Монография

Кастури Лал Чопра, Сухит Раджан Дас

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Научный редактор А. Ю. Кирий
Мл. научный редактор Л. А. Цветкова
Художник Л. М. Муратева
Художественный редактор Н. М. Иванов
Технический редактор Л. П. Емельянова
Корректор В. И. Киселева

ИБ № 5555

Сдано в набор 27.06.85. Подписано к печати 10.03.86. Формат 60×90[1]/16. Бумага типографская № 1. Печать высокая. Гарнитура литературная. Объем 13,75 бум. л. Усл. печ. л. 27,50. Усл. кр.-отт. 27,50. Уч.-изд. л. 28,38. Изд. № 7/4305. Тираж 2250 экз. Зак. 1939. Цена 4 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР», 129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.